

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DÉBORA CRISTINA DE SOUZA

**AVALIAÇÃO SOBRE A ORIGEM DOS PRINCIPAIS CÁTIONS E ÂNIONS NAS
ÁGUAS DA BACIA DO RIO VERDE-PR.**

CURITIBA

2012

DÉBORA CRISTINA DE SOUZA

AVALIAÇÃO SOBRE A ORIGEM DOS PRINCIPAIS CÁTIOS E ÂNIOS NAS
ÁGUAS DA BACIA DO RIO VERDE-PR.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geologia, Área de Concentração em Geologia Ambiental, Departamento de Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho
Co-orientadores Prof. Dr. André Virmond Lima Bittencourt.
Prof. Dr. Luiz Eduardo Mantovani.

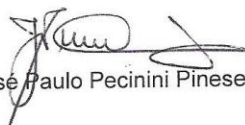
CURITIBA
2012

TERMO DE APROVAÇÃO

DÉBORA CRISTINA DE SOUZA

*"AVALIAÇÃO SOBRE A ORIGEM DOS PRINCIPAIS CÁTIONS E
ÂNIONS NAS ÁGUAS DA BACIA DO RIO VERDE-PR".*

Dissertação de Mestrado aprovada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação
em Geologia, área de concentração em Geologia Ambiental, da
Universidade Federal do Paraná, Comissão formada por:



Prof. Dr. José Paulo Pecinini Pinese - UEL



Prof. Dr. Cynara de Lourdes da Nóbrega Cunha – UFPR



Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho – UFPR
Presidente

Curitiba, 30 de julho de 2012.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia Ambiental, do Departamento de Geologia, da UFPR, pela oportunidade da realização deste mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ernani Franciso da Rosa Filho e aos meus co-orientadores Prof. Dr. André Virmond de Lima Bittencourt e Prof. Dr. Luiz Eduardo Mantovani pelas orientações e sugestões na execução deste trabalho.

Agradeço ao amigo Prof. Dr. Eduardo Chemas Hindi, pelas críticas que propiciaram uma nova abordagem sobre o assunto, pelo acompanhamento e pela revisão do estudo, pelos cafés na cantina, por todo conhecimento repassado e pelos inúmeros momentos de descontração. A você fica meu muito obrigado por toda ajuda prestada sempre com boa vontade e a qualquer horário em todos os momentos em que precisei.

Ao componentes da banca, Professor Doutor José Paulo Peccinini Pinese e Professora Doutora Cynara de Lourdes da Nóbrega Cunha, pelas sugestões para melhoria deste estudo.

A minha família que sempre me incentivou.

Ao meu namorado Edenilson pelo incentivo e ajuda nas coletas.

À amiga de todas as horas Daiany, pela ajuda, apoio, pelo ombro amigo, pela companhia nas aulas, nas horas de descontração e também nas horas de estudo.

Aos funcionários do LPH, Alexsandro Gregório, Daniela Kuss e Luciane Lemos do Prado, pela colaboração e constante disponibilidade.

Ao meu tio Edeonir Correa pela ajuda prestada na impressão e encadernação dos volumes.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, me ajudaram durante este percurso.

Muitíssimo obrigado

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar a origem dos principais cátions e ânions na bacia do rio Verde – Pr. A taxa de intemperismo das rochas é um parâmetro importante na caracterização geomorfológica dos continentes, além disso, este tipo de estudo pode contribuir na determinação dos processos que levam a transformação de uma rocha em manto de intemperismo e material originário ou parental em solo, permitindo o conhecimento da dinâmica da alteração e da erosão médias em uma bacia hidrográfica, sendo este conhecimento fundamental para estudos de uso e ocupação do solo consciente. A área de estudo, cuja extensão é de 165,43 Km², localiza-se na região metropolitana de Curitiba - PR, entre as latitudes de 25°18'S e 25°40'S, e as longitudes de 49°21'W e 49°49'W de Greenwich, abrangendo os municípios de Araucária, Balsa Nova, Campo Largo e Campo Magro. O clima, segundo a Classificação de Koeppen, é do tipo Cfb – temperado com verões frescos, geadas frequentes, sem estação seca definida, com médias anuais de temperatura máxima igual a 22 °C e mínima menor que 18 °C. Na região ocorrem quatro compartimentos geológicos que compõem o substrato da bacia: unidades metamórficas de Complexo Atuba aflorante na porção média da bacia; unidades metamórficas relacionadas ao Grupo Açungui, presentes na porção mais à montante da bacia; rochas sedimentares das formações Guabirotuba e Tinguí, a oeste e noroeste da bacia e aluviões recentes. Nestes compartimentos predominam os minerais silicatados, todavia são observadas diferenças entre os tipos de silicatos de cada unidade geológica e alguns outros minerais que se somam aos silicatos. Estas diferenças nos tipos de silicatos e outros minerais presentes são condicionantes fundamentais da composição química da água do rio Verde. Foram selecionados, de acordo com a geologia local, quatro pontos para coleta de água e sedimento, as quais foram encaminhadas para análise. Os pontos de coleta foram divididos da seguinte forma: três pontos no rio Verde e um ponto no rio Cambuí (Formação Guabirotuba). Os resultados das análises de água foram plotados em diagramas de Piper em concentrações relativas (meq.L⁻¹) dos íons majoritários, resultando águas mistas (bicarbonatadas cálcicas-magnesianas) para os 4 pontos, sendo que o Ponto 1 encontra-se no limite entre as águas bicarbonatadas cálcicas e mistas. Os pontos analisados encontram-se próximos à neutralidade, apresentando variações mínimas que vão 7,30 à 7,81. A alcalinidade total ocorre com um máximo de 108,17 mg.L⁻¹ e a sílica dissolvida varia entre 10,30 mgL⁻¹ e 24,70 mg.L⁻¹. Os índices dos Diagramas de Equilíbrio aplicados para avaliar o tipo de alteração geoquímica indicaram formação de caulinita e microclínio e limites de formação caulinita/microclínio.

Palavras-chave: Alteração geoquímica, Diagramas de equilíbrio, Especiação química.

ABSTRACT

This work aims to make a study of the origin of the major cations and anions in the Verde river – Pr. The rate of weathering of rocks is an important parameter in characterizing geomorphology of the continents, in addition, this type of study can contribute in determining the processes that lead to transformation of a mantle of rock weathering and parent material or parent on the ground, allowing knowledge of the dynamics of change and average erosion in a watershed, and this fundamental knowledge to use studies and land use conscious. The study area, whose length is 165.43 km², is located in the metropolitan region of Curitiba - PR, between latitudes 25 ° 18'S and 25 ° 40'S and longitude 49 ° 21'W and 49 ° 49 'W of Greenwich, covering the municipalities of Araucaria, Balsa Nova, Campo Largo and Campo Magro. The climate, according to Koeppen classification is Cfb type - seasoned with fresh summers, frequent frosts, with no dry season, with average annual maximum temperature equal to 22 °C and minimum of less than 18 °C. The region has four compartments that make up the geological substrate of the basin units Atuba metamorphic complex outcropping in the middle portion of the basin; related metamorphic units Açungui Group, present in the upstream portion of the basin, the sedimentary rock Formação Guabirotuba and Tinguis the west and northwest of the basin and recent alluvium. In these compartments, the predominant silicate minerals, are nevertheless significant differences between the types of silicates of each geological unit and some other minerals that are added to the silicates. These differences in the types of silicates and other minerals are fundamental constraints on the chemical composition of water from the Verde River. Were selected according to local geology, four points for collecting water and sediment, which were sent to analysis. The sampling sites were divided as follows: three points in the Verde River and a point on the river Cambuí (Formação Guabirotuba). The results of water analysis were plotted on Piper diagrams in relative concentrations (meq.L⁻¹) majority of the ions, resulting in mixed waters (calcic-magnesium bicarbonate) for 4 points and the first point is in the boundary between the calcic bicarbonate water and mixed water. The pH of the analyzed points are close to neutrality, with minimal variations ranging 7.30 to 7.81. The total alkalinity occurs with a maximum of 108.17 mg.L⁻¹ and silica ranges from dissolving 10.30 mg / L and 24.70 mg.L⁻¹. The parameter *Escherichia coli* obtained by bacteriological analysis of water samples indicates the anthropogenic influence on the basin and ranges from 172 to 2966 MPN/100ml MPN/100ml indices Equilibrium Diagrams applied to evaluate the type of alteration geochemistry indicated formation kaolinite, microcline, and limits training kaolinite / microcline.

Keywords: Change geochemistry, Equilibrium diagrams, Chemical speciation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Diagrama de equilíbrio entre minerais A e B	18
FIGURA 2 - Imagem de satélite - Ponto 1 de coleta de água no rio Verde - Campo Magro - PR	28
FIGURA 3 - Ponto 1 de coleta de água e sedimentos no rio Verde - Campo Magro - PR	29
FIGURA 4 - Imagem de satélite - Ponto 2 de coleta de água no rio Verde – Campo Largo – PR.....	30
FIGURA 5 - Ponto 2 de coleta de água no rio Verde – Campo Largo – PR.....	30
FIGURA 6 - Ponto 2 de coleta de água no rio Verde – Campo Largo – PR.....	31
FIGURA 7 - Imagem de satélite - Ponto 3 de coleta de água no rio Verde – Campo Largo/Araucária – PR.	32
FIGURA 8 - Ponto 3 de coleta de água no rio Verde – Campo Largo/Araucária – PR.	33
FIGURA 9 - Ponto 3 de coleta de água no rio Verde – Campo Largo/Araucária– PR.	34
FIGURA 10 - Imagem de satélite - Ponto 4 de coleta de água no rio Cambuí – Campo Largo – PR.....	35
FIGURA 11 - Ponto 4 de coleta de água no rio Cambuí – Campo Largo – PR.....	35
FIGURA 12 Mapa de localização dos pontos estudados	36
FIGURA 13 - Localização da bacia do rio Verde.....	38
FIGURA 14 - Cursos hídricos da bacia do rio Verde.....	40
FIGURA 15 - Temperatura do ar (°C) na bacia do rio Verde.....	42
FIGURA 16 - Umidade relativa (%) medida na bacia do rio Verde.....	42
FIGURA 17 - Valores de precipitação na bacia do rio Verde.	43
FIGURA 18 - Mapa da cobertura vegetal e uso da terra na bacia do rio Verde.	47
FIGURA 19 - Distribuição dos tipos de solos na bacia do rio Verde.	57
FIGURA 20 - Mapa geológico da bacia do rio Verde.	67
FIGURA 21 - Foto aérea do reservatório do rio Verde e - área da barragem. ..	74
FIGURA 22 - Diagrama de Piper adaptado, usado para classificação da água.	86
FIGURA 23 - Diagrama de Piper para os pontos estudados na bacia do rio Verde.....	108
FIGURA 24 - Diagrama de estabilidade em meio aquoso a 25 °C de minerais do sistema Ca-Al-Si-H ₂ O.....	110
FIGURA 25 - Diagrama de estabilidade em meio aquoso a 25 °C, de minerais do sistema K-Al-Si-H ₂ O	111
FIGURA 26 - Diagrama de estabilidade em meio aquoso a 25 °C, de minerais do sistema Na-Al-Si-H ₂ O.....	111
FIGURA 27 - Concentração dos elementos majoritários nos sedimentos dos pontos amostrados.....	115

FIGURA 28 - Concentração dos elementos majoritários nos sedimentos dos pontos amostrados em escala logarítmica.	116
FIGURA 29 - Concentração de elementos traço nos pontos amostrados.	128
FIGURA 30 - Concentração dos elementos traço nos pontos amostrados em escala logarítmica.	128

LISTA DE QUADROS E TABELAS

QUADRO 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRINCIPAIS NÍVEIS E SISTEMAS DE ALTERAÇÃO SUPERFICIAL	14
QUADRO 2 - FONTES NATURAIS E ARTIFICIAIS DOS ELEMENTOS QUÍMICOS ANALISADOS.....	26
TABELA 1- CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA DAS ARGILAS.....	23
TABELA 2 – REAÇÕES DE SOLUBILIDADE E SUAS RESPECTIVAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO, USADAS NA CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO	90
TABELA 3 - EQUAÇÕES DE CO-EQUILÍBRIO MINERA-MINERAL UTILIZADAS NA CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO.....	91
TABELA 4 - VALORES DE TURBIDEZ PARA OS PONTOS ESTUDADOS ..	94
TABELA 5 – VALORES DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PARA OS PONTOS ESTUDADOS.....	95
TABELA 6 – VALORES DE STD NAS ÁGUAS DOS PONTOS AMOSTRADOS	96
TABELA 7 – VALORES DE PH PARA AS ÁGUAS DOS PONTOS AMOSTRADOS.....	97
TABELA 8 - VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DO ÍON SÓDIO PARA OS PONTOS ESTUDADOS.....	99
TABELA 9 – CONCENTRAÇÃO DO ÍON K^+ NAS ÁGUAS DOS PONTOS AMOSTRADOS.....	100
TABELA 10 - CONCENTRAÇÕES DO ÍON Ca^{2+} NAS ÁGUAS DOS PONTOS ESTUDADOS.....	101
TABELA 11 - CONCENTRAÇÕES DO ÍON Mg^{2+} NAS ÁGUAS DOS PONTOS ESTUDADOS.....	101
TABELA 12 - CONCENTRAÇÕES DO ÍON FERRO NAS ÁGUAS DOS PONTOS ESTUDADOS.....	104
TABELA 13 - CONCENTRAÇÕES DO ÍON HCO_3^- NAS ÁGUAS DOS PONTOS ESTUDADOS.....	105
TABELA 14 - CONCENTRAÇÕES DO ÍON Cl^- NAS ÁGUAS DOS PONTOS ESTUDADOS.....	106
TABELA 15 – VALORES DAS VARIÁVEIS UTILIZADAS NA CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA A ATIVIDADE DO Ca^{2+}	109
TABELA 16 VALORES DAS VARIÁVEIS UTILIZADAS NA CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA A ATIVIDADE DO Na^+	110
TABELA 17 –VALORES DAS VARIÁVEIS UTILIZADAS NA CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA A ATIVIDADE DO K^+	110
TABELA 18 - ELEMENTOS AVALIADOS NOS SEDIMENTOS.....	115

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
1.2 Objetivos	10
1.2.1 Objetivos Específicos	10
2. REVISÃO DA LITERATURA.	10
2.1 Intemperismo.....	10
2.2 Diagramas de Estabilidade.....	17
2.3 Estudo do intemperismo por meio do uso da composição química da água.....	18
2.4 Sedimentos.	19
2.4.1 Argilominerais em Sedimentos.....	20
2.4.2 Análise Geoquímica de Sedimentos.	24
2.4.3 Fontes naturais e artificiais dos elementos químicos analisados no sedimento.....	25
3.1 Caracterização da área de estudo	37
3.1.1 Aspectos do meio físico.....	37
3.1.1.1 Clima	41
3.1.1.2 Geomorfologia.....	43
3.1.1.3 Vegetação	45
3.1.1.4 Solos	48
3.1.1.4.1 Nitossolos.....	48
3.1.1.4.2 Cambissolos.....	51
3.1.1.4.3 Latossolo (Vermelho e Bruno).....	53
3.1.1.4.4 Gleissolos.....	55
3.1.1.5 Geologia.....	58
3.1.1.5.1 Complexo Atuba.....	58
3.1.1.5.2 Grupo Açungui	60
3.1.1.5.3 Formação Guabirotuba.....	63
3.1.1.5.4 Formação Tinguís.....	64
3.1.1.5.5 Depósitos Holocênicos	65
3.1.1.5.6 Hidrogeologia	65
3.2 Diagnóstico atual do rio verde.	68
3.3 Caracterização do reservatório.	73
3.4 Coleta e Análise das Amostras	75
3.4.1 Amostras de Água.....	75
3.4.2 Amostras de Sedimento	77
3.5 Tratamento dos Dados	81
3.5.1 Hidroquímica	81
3.5.1.1 Parâmetros Monitorados	82
3.5.2 Diagramas de Piper.....	84

3.5.3 Diagramas de Equilíbrio	87
3.5.4 Software PHREEQCI.....	91
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
4.1 Propriedades físicas	93
4.1.1 Temperatura.....	93
4.1.2 Turbidez	94
4.2 Propriedades iônicas	95
4.2.1 Condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos.	95
4.2.2 Potencial hidrogeniônico.	97
4.3 Constituintes iônicos principais	98
4.3.1 Cátions	98
4.3.1.1 Sódio	99
4.3.1.2 Potássio.....	100
4.3.1.3 Cálcio e Magnésio.	101
4.3.1.4 Ferro.....	104
4.3.2 Ânions	105
4.3.2.1 Bicarbonato	105
4.3.2.2 Cloreto.....	106
4.3.2.3 Sulfato	107
4.4 Classificação da água do rio Verde de acordo com o Diagrama de Piper.	107
4.6 Diagramas de estabilidade dos minerais na bacia do rio Verde.....	109
4.7 Caracterização geoquímica dos sedimentos.....	114
4.7.1 Elementos Majoritários.....	116
4.7.1.1 Ferro, alumínio e manganês.....	116
4.7.1.2 Magnésio, cálcio e potássio.	125
4.7.1.3. Metais traço.....	128
5 CONCLUSÃO	134
6 REFERÊNCIAS.....	137
ANEXOS.....	151

1. INTRODUÇÃO

A análise geoquímica das águas vem sendo aplicada em diversas áreas da pesquisa, entre as quais podem ser citadas as pesquisas de mineralogia de aquíferos; formação de novos minerais a partir de soluções; prospecção de petróleo; previsão de terremotos, entre outras (SZIKSZAY, 1993)

Por ser um solvente quimicamente ativo, a água é capaz de reagir com o meio percolado incorporando substâncias orgânicas e inorgânicas. Sendo assim, se levados em consideração apenas os processos naturais, os principais constituintes presentes nas águas resultam de processos físicos e químicos de intemperismo de rochas. A fragmentação das rochas está relacionada com o intemperismo físico, enquanto o intemperismo químico envolve processos de alteração mineral por meio de reações químicas que têm a água como principal agente. As reações de intemperismo químico dão origem a minerais secundários e liberam íons solúveis que são incorporados ao ambiente aquático.

Tendo em vista que as rochas tornam-se instáveis na presença de água, o intemperismo químico pode ser interpretado como a tendência do sistema água/rocha alcançar o equilíbrio físico-químico.

Várias são as aplicações do estudo da alteração das rochas submetidas aos mais variados tipos de clima. Dentre as aplicações do estudo do intemperismo das rochas podem ser citados, dentre outros, os estudos de modificações do relevo, estudos sobre mudanças climáticas, onde as taxas de consumo de gás carbônico atmosférico são medidas, bem como estudos do efeito das chuvas ácidas sobre os vários tipos de litologias existentes (SMITH e DUNNE, 1977; DUNNE, 1978; SUMMERFIELD, 1991; BERNER, 1995; GENEUX e PRINGLE, 1997; MAYO e LOUCKS, 1995; BURNS *et al.*, 1998; DALAI *et al.*, 2002; JACOBSON *et al.*, 2003; KRISHNASWAMI e SINGH, 2005) Dessa forma, a avaliação do intemperismo das rochas desperta o interesse de estudiosos, tanto do ponto de vista geofísico quanto geoquímico já que o intemperismo das rochas é um processo fundamental da geoquímica de superfície despertando o interesse na caracterização geomorfológica dos continentes. Além disso, o estudo do intemperismo aplica-se também no

campo da Agronomia, sendo possível, através deste tipo de estudo obter um direcionamento para distribuição de culturas agrícolas.

Outra importante aplicação do estudo de alteração das rochas está diretamente relacionada com o uso e ocupação do solo, pois é possível, a partir do estudo da litologia local e sua alteração analisar se é ou não viável a ocupação humana, bem como suas atividades em determinado local.

Uma das ferramentas utilizadas para avaliar a alteração das rochas é a análise físico-química das águas continentais, denominada de estudo hidrogeoquímico. Muitos modelos utilizados para este tipo de estudo necessitam das concentrações de sódio, cálcio, potássio, magnésio, bicarbonato, sílica dissolvida, entre outros elementos julgados importantes para determinada aplicação do estudo.

Aerossóis marinhos e terrestres bem como os derivados das atividades antrópicas lançados na atmosfera dissolvem-se na água da chuva e podem alterar as espécies dissolvidas nos rios, causando acidificação dos solos e/ou alteração na qualidade das águas superficiais de uma bacia hidrográfica (VIEIRA *et al.*, 1988; FORTI & MOREIRA-NORDEMANN, 1991; MOREIRA-NORDEMANN *et al.*, 1997; LARA *et al.*, 2001).

O aumento da população mundial tem gerado a preocupação em relação à preservação da água, principalmente quando se trata do mau uso e degradação causados pelas atividades antrópicas. Moreira-Nordemann (1984) e Andreae *et al.* (1990) estudaram a variação da composição química de águas superficiais em relação às rochas e às atividades antrópicas.

Os estudos da alteração da rocha relacionados à composição química da água dividem-se em dois grupos, sendo o primeiro direcionado à investigação das rotas de fluxos de água em bacias de drenagem (MAYO & LOUCKS, 1995; BURNS *et al.*, 1998), e o segundo direcionado ao entendimento dos processos de intemperismo químico propriamente ditos e suas conseqüências ambientais (WHITE, 1995).

O intemperismo pode ser analisado por meio do reconhecimento das modificações dos minerais das rochas e ainda através da análise das mudanças das características químicas das rochas. (CURTIS, 1976; NAGY, 1995; WHITE, 1995; STEFÁNSSON *et al.*, 2001; WHITE, 2002). Sendo assim, a alteração geoquímica pode ser vista como um importante processo no ciclo

das rochas e na geoquímica de superfície e composição química das águas, sendo responsável pelas características do relevo e pelo aporte de material dissolvido nos rios e mares.

1.2 Objetivos

O objetivo deste estudo é avaliar o tipo de alteração hidrogeoquímica e a origem dos principais cátions e ânions nas águas da bacia do rio Verde e do rio Cambuí.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Especificação química da água e relacionar com os tipos litológicos que ocorrem na bacia;
- Classificar geoquimicamente a água e analisar as possíveis variações ao longo do curso do rio Verde e rio Cambuí;
- Identificar o tipo de alteração geoquímica predominante na bacia.

2. REVISÃO DA LITERATURA.

2.1 INTEMPERISMO

De acordo com Pedro (1963), pode-se definir intemperismo como o conjunto de fenômenos que provocam a friabilidade da rocha levando à evolução de solos e mantos de alteração superficiais. Essa evolução é comandada pela ação de agentes atmosféricos sobre rochas maciças, coerentes e praticamente anidras da superfície terrestre. O intemperismo pode

ser de origem física ou química. No intemperismo físico a individualidade química e mineralógica da rocha no curso de sua desagregação é mantida, enquanto no intemperismo químico ocorrem modificações das características iniciais da rocha, refletidas, sobretudo nas transformações e neogêneses mineralógicas.

Dessa forma, o intemperismo das rochas é, em princípio, uma fragmentação, ou seja, forma-se na rocha uma rede de quebras e fissuras irregulares por onde irão circular soluções meteóricas que, em contato com os minerais primários reagem quimicamente dando origem a novos minerais, estáveis nas novas condições ambientais (minerais secundários).

Estudos detalhados sobre as alterações das rochas e suas consequências foram desenvolvidos com o intuito de se compreender os mecanismos do intemperismo. Millot (1980), afirma que a reação química denominada de hidrólise é a responsável pela alteração química das rochas.

Segundo Tardy (1969) para se avaliar a evolução supérgena deve-se inicialmente estabelecer um balanço geoquímico entre os ganhos e perdas de matéria sofridos durante a alteração. Ainda de acordo com este autor, esses balanços podem ser estabelecidos pela comparação química da rocha e das águas meteóricas percolantes ou ainda, de acordo com Gonçalves, (1987) pela comparação química da rocha inalterada e seus diferentes níveis de evolução no perfil de alteração.

Estudos termodinâmicos teóricos e experimentais da interação rocha-solução baseados nas reações de dissolução dos minerais primários também são utilizados para se avaliar a alteração intempérica das rochas, onde os processos reversíveis, como os equilíbrios entre fases de neoformações são distinguidos dos processos irreversíveis, como a dissolução dos minerais primários. As análises desses processos permitiriam a elaboração de numerosos diagramas de estabilidade entre as soluções e as complexas fases de alteração (PEDRO, 1966, 1981; FRITZ e TARDY, 1976).

Estudos da evolução da alteração intempérica voltados essencialmente à mineralogia foram inicialmente baseados nas fases de alteração, no entanto, devido à evolução da tecnologia, as pesquisas voltaram-se para os estudos mineralógicos-cristaloquímicos ultra-finos, de tal modo que as fases neoformadas puderam ser descritas em termos de paragêneses mineralógicas,

com características precisas dos sistemas geoquímicos da alteração (GONÇALVES, 1987).

Ainda, nesta terceira etapa, a definição de "microssistemas de alteração" seria estabelecida colocando em evidência as microtransformações estruturais e interpretações cristaloquímicas da alteração, desde os minerais primários das rochas, à luz das análises de micropontos alterados.

Os microssistemas de alteração citados anteriormente podem ser definidos como uma observação a nível sutil da alteração intempérica das rochas. Ildefonse *et al.*, 1979, diferenciou em seu estudo três microssistemas de alteração, onde a ação simultânea ou sucessiva condiciona a evolução da estrutura global dos níveis de alteração e acumulação no perfil de alteração da rocha. Tais níveis são descritos a seguir:

1) microssistemas de contato - agem em todos os primeiros estágios da alteração supérgena, enquanto os minerais primários estão ainda unidos na matriz rochosa.

2) microssistemas plásmicos - aparecem logo que a rocha se torna friável e que os minerais primários se degradam dando origem a um plasma argiloso, reconhecendo-se 3 estágios:

- superfícies de desestabilização dos minerais ao longo das clivagens, quebras, etc.

- plasma primário, que se desenvolve no seio do mineral primário respeitando seu volume original.

- plasma secundário, que resulta de uma redistribuição do plasma primário, à medida que ocorrem a progressão e reorganização dos produtos alterados.

3) microssistema fissural- aparece como consequência generalizada da expansão de fissuras e canais, que atravessaram a rocha e os minerais, e nos quais os fluídos meteóricos circulam mais facilmente.

Os microssistemas descritos ocorrem em função das características físicas do meio intemperizado e principalmente no desenvolvimento da porosidade do meio. Dessa forma, as propriedades cristaloquímicas desses microssistemas dependem de duas variáveis importantes:

- da quantidade de fluído em contato com a rocha em processo de alteração, a qual depende diretamente da porosidade da rocha e,
- das características dos minerais primários e a natureza da evolução de seus produtos secundários.

Pedro (1981), em seus estudos experimentais e observações de terreno estabeleceu as principais relações entre a caracterização dos níveis de alteração e sistemas de alteração superficial, as quais são descritas no quadro a seguir.

Nível de alteração		Grau de alteração	Sistema de alteração predominante	Características fundamentais dos constituintes.	Tipos de minerais secundários.
A Solo B		3º	Sistemas plásmicos secundários e sistema fissural	Minerais secundários e hidroxilados e hidratados	Argilas, hidróxidos e óxi-hidratos
A	Estrutura	2º	Sistemas plásmicos primários	Edifícios criptocristalizados (< 2µm)	
L	Modificada				
T					
E	Estrutura				
R	Conservada				
I					
T					
A					
S					
Rocha alterada compacta		1º	Sistemas de contato	Minerais sacundários Hidroxilados e anidros Edifícios microcristalinos (~100- 200 µm)	Cloritas Sericitas Serpentinas
Rocha sã				Minerais primários anidros.	

Quadro 1 - Caracterização dos principais níveis e sistemas de alteração superficial
FONTE: Pedro (1981).

Pode-se relacionar também os diferentes níveis de alteração e dos minerais neoformados com as condições hídricas, diâmetro dos poros e natureza do sistema de alteração, tal como é apresentado por Gonçalves, (1987).

De acordo com o autor supracitado há três grandes níveis de alteração superficial, independente da escala de estudo:

- Um nível profundo, pouco hidratado, onde o início da alteração ocorre nos microssistemas em potencial e de contato dos minerais primários. Este é chamado de domínio da alteração de primeiro grau de Wackermann (1975) ou da rocha alterada compacta. Quando a circulação do fluido é incipiente, como neste caso, onde o material original é compacto e anidro, o contato se efetua nas pequenas descontinuidades dos minerais primários (clivagens, quebras, etc.). Este é o microssistema de alteração de contato, deficiente em solvente e em condições de instabilidade de água. Os minerais neoformados são todos hidroxilados, ou seja, eles contêm água em sua constituição, mas não são hidratados. A constituição cristaloquímica é estequiométrica e, em se tratando de argilominerais, sua carga interfoliar é sempre muito elevada;

- Um nível intermediário, hidratado, porém não saturado, onde a alteração avança, determinando uma grande friabilidade da rocha original e dando origem a sistemas plásmicos. Este nível corresponde à alteração de segundo grau de Wackermann (1975), onde os minerais endógenos anidros se degradam originando um "plasma argiloso", primário (se o volume do mineral for mantido) ou plasma secundário (se o plasma resulta da redistribuição e reorganização do mineral primário). Neste nível a quantidade de água é estável, com pouca mobilidade, resultando em neoformações de minerais hidroxilados e hidratados (argilas 2:1), de constituição ainda semelhante aos minerais primários. É o domínio das alteritas com estruturas conservadas ou isoalteritas;

Com a continuidade da alteração, transformações iniciam-se no perfil e o nível intermediário se torna um domínio de alteritas com estruturas modificadas ou aloalteritas. Neste domínio, a macroporosidade do material predomina (sistemas de fraturas, canais e poros desenvolvidos) e as soluções têm condições de circular livremente e desta forma os minerais neoformados evoluem em função da velocidade e renovação das soluções. Tais minerais são hidroxilados (filossilicatos) e hidróxidos de cargas fracas e a composição química está muito distante da estequiométrica ; e

- O último nível de alteração é, de fato, o nível superficial submetido diretamente a ação de fatores biológicos e climáticos diretos. Este nível,

relacionado diretamente com as condições climáticas, é considerado o domínio da alteração de 3º grau de Weckermann (1975) ou o domínio da Pedogênese, "saensu strictu" (PEDRO, 1981). Os dois níveis anteriores podem ser considerados como azonais.

Percebe-se, a partir do que foi exposto anteriormente, que as condições das alteração superficiais não são uniformes no interior da rocha, ou seja, elas variam dentro dos microssistemas, dependendo da quantidade de água disponível e conseqüentemente a configuração estrutural dos minerais secundários está relacionada com as variações, mais ou menos intensas, do meio superficial de evolução do perfil.

Pedro (1981) afirma que desde seus estudos experimentais de 1964, o ponto de ligação fundamental parece encontrar-se na concentração respectiva de cátions tetraédricos (Si) e cátions octaédricos (Al, Mg), dependendo do tipo da rocha mãe mas, sobretudo, da abertura ou confinamento do meio superficial, de modo a permitir que os mecanismos de hidrólise se processem no interior da rocha. A natureza da estrutura das neogêneses cristalinas dependerá do meio de alteração: em meios abertos (lixiviados) o fenômeno de hidrólise é total (alitização) ou parcial (monossilicificação e bissilicificação), já em meios fechados (confinados) a evolução de malhas cristalinas, hidroxiladas, de filitos ricos em cátions octaédricos (como o Mg), revelam ausência da hidrólise.

Dentro de todas as situações intermediárias, variáveis possíveis, os mecanismos das alterações superficiais tendem a colocar sempre o mineral em equilíbrio com o meio. Os dados mineralógicos globais podem indicar as grandes tendências zonais de uma evolução superficial, como apresentam PEDRO (1966, 1968, 1979, 1981), PEDRO e SIEFFERMANN (1979); MILLOT (1980).

2.2 DIAGRAMAS DE ESTABILIDADE.

Os diagramas de estabilidade dos minerais são utilizados como uma ferramenta para avaliar e visualizar o intemperismo químico por meio da concentração efetiva (atividade) de alguns íons e sílica na água (NOVAES, 1978). Tais diagramas são construídos plotando em um gráfico Atividade x Atividade, a atividade de cátions como K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ no eixo Y e a atividade da sílica dissolvida na solução (H_4SiO_4) no eixo X.

Nestes diagramas encontram-se os campos de estabilidade de alguns aluminossilicatos mais comuns que podem vir a ser originados a partir da hidrólise do mineral em questão mais a gibbsita (NOVAES, 1978).

De acordo com Treuil (1970), para a construção dos diagramas deve-se primeiramente considerar um mineral A reagindo com uma solução aquosa e resultando em um mineral B. Faure (1998), afirma que a base teórica para estes tipos de estudos é governada pela Lei da Ação das Massas e pela relação entre a energia livre (ΔG°) e a constante de equilíbrio (K) da reação em equilíbrio a 25 °C.

A construção destes diagramas baseia-se ainda na solução incongruente dos minerais aluminossilicatados primários, originando óxidos, hidróxidos, minerais de argila ou zeólitos dependendo do ambiente geoquímico em que se encontram (FAURE, 1998).

Treuil (1970), baseia-se em uma reação genérica entre dois minerais A e B, seus respectivos cátions móveis, cargas iônicas destes cátions e coeficientes estequiométricos para chegar na equação da reta que representa o limite de equilíbrio entre os minerais A e B (FIGURA 1).

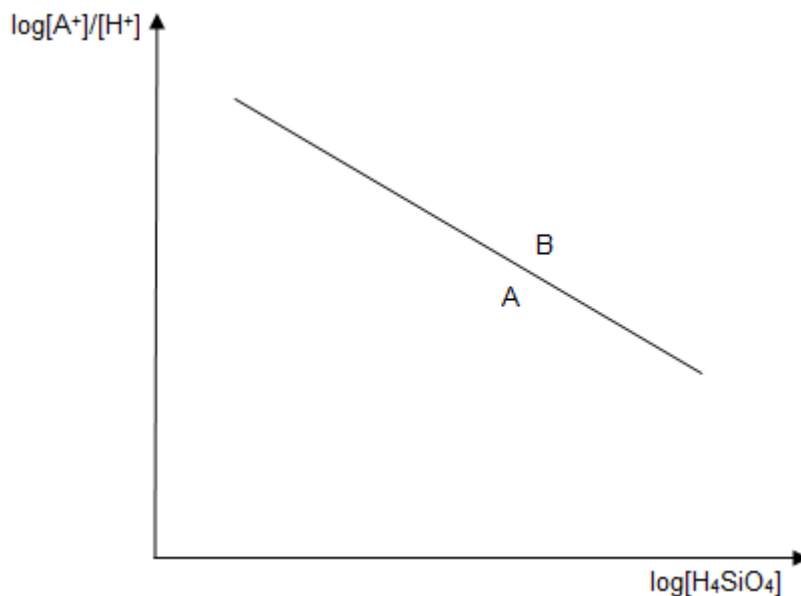


FIGURA 1 - Diagrama de equilíbrio entre minerais A e B

2.3 ESTUDO DO INTEMPERISMO POR MEIO DO USO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA

Como já descrito anteriormente, ao entrar em contato com os agentes do intemperismo químico, os minerais reagem com a água liberando íons para a solução. É a partir da análise das concentrações destes íons em solução que é possível avaliar o intemperismo químico em um determinado ambiente (LEITE, 2006).

De acordo com Leite (2006), o estudo realizado por Garrels e Mackenzie (1967), onde os autores relacionam as espécies e as proporções iônicas das águas provenientes de fontes (perenes e efêmeras) e lagos às características litológicas e hidrológicas da área estudada, definiu a lógica deste tipo de estudo.

Atualmente muitas são as aplicações destes estudos, destacando-se o monitoramento das taxas mobilização e consumo de CO_2 , especialmente em áreas montanhosas onde os processos de soerguimento são ativos, como ferramenta para avaliar o aquecimento global e suas conseqüências. Autores como BERNER *et al.*, (1983); HUH *et al.*, (1998); DALAI *et al.*, (2002);

JACOBSON, *et al.*, (2003); TIPPER *et al.*, (2006), afirmam que os Himalaias, os Andes e os Alpes têm sido objeto de estudos desta natureza.

2.4 SEDIMENTOS.

Licht (2001), afirma que a composição dos sedimentos de fundo de um canal de drenagem (materiais não consolidados que estão sendo continuamente transportados na corrente da drenagem por saltação, tração ou suspensão) natural transmite todo o quimismo de uma bacia hidrográfica, sendo desta forma uma ferramenta muito utilizada para a realização de estudos geoquímicos. De acordo com este autor, para os elementos móveis existe uma grande similaridade entre médias geométricas, distribuições de frequência e padrões geoquímicos qualitativos em amostras de sedimentos de drenagem e de solo.

Ainda de acordo com Licht (2001), a composição dos sedimentos varia e depende da constituição geológica e pedológica da área fonte, da topografia, das características de drenagem dos perfis de solo do clima, da cobertura vegetal e do tempo em que processos físicos, químicos e biológicos atuam. A granulometria dos sedimentos de fundo varia de região para região, apresentando-se mais grossa em região onde há predominância de intemperismo físico, enquanto em regiões onde os processos do intemperismo químico predominam a granulometria apresentar-se-á fina. Para Licht, (2001), de forma geral a composição do sedimento de fundo de um canal de drenagem é dada por:

- materiais clásticos, minerais ou fragmentos de rocha resistentes aos processos do intemperismo;
- materiais orgânicos constituídos por restos de organismos que habitam a bacia, as margens ou o próprio canal de drenagem;
- material mineral de granulometria predominantemente fina composto por argilo-minerais, óxidos hidratados de Fe, Mn e Al; e
- detritos inorgânicos ou orgânicos produzidos pela atividade antrópica.

2.4.1 Argilominerais em Sedimentos

De acordo com Faure, (1998), os argilominerais formam um dos maiores e mais diversificados grupos de minerais conhecidos e são em sua maioria aluminossilicatos, porém, alguns argilominerais são Mg-silicatos ou Fe-silicatos. De acordo com este autor, a principal característica dos argilominerais é o pequeno tamanho dos seus cristais ou grãos, que possuem diâmetros menores do que 2 μm . No entanto, o que caracteriza os argilominerais não é o tamanho ($< 2 \mu\text{m}$ – fração argila, a qual pode incluir também grãos de outros minerais que não argilominerais, tais como quartzo, feldspato, calcita, óxidos ou hidróxidos de Fe e Al, etc), mas sim a base de suas estruturas cristalinas e de as composições químicas dos cristais (FAURE, 1998).

Meunier, (2005) afirma que a primeira fonte de argilas está relacionada à granulometria e como mencionado não aplica-se somente à argilominerais, mas sim a qualquer fração de qualquer tipo de mineral que possua tamanho menor que 2 μm . A segunda substitui minerais ou preenche poros em rochas já formadas, mas, entre estas duas formas de obtenção citados há um tipo intermediário de formação de argilominerais, o qual é formado pela dissolução de minerais silicáticos a partir da reação com soluções aquosas e que, após a reação, cristalizam formando um mineral de argila.

De acordo com Meunier (2005), e Krauskopf, (1972) as alterações de silicatos de alumínio dão origem aos minerais argilosos, por meio da ação da água a temperaturas de até algumas centenas de graus, no entanto, à temperatura ambiente, são reações extremamente lentas

Krauskopf, (1972), descreve os argilominerais como silicatos de alumínio hidratados, com estrutura laminar contínua. De acordo com este autor, as composições desses argilominerais variam na relação Si/Al, na quantidade de água e também nas quantidades de Mg, Fe, Ca e metais alcalinos. A classificação das argilas pode ser de duas formas principais (MUGGLER *et al.*, 2005):

- bilaminares, cujas camadas consistem de uma lâmina tetraédrica e uma octaédrica, também chamados de argilominerais 1:1- Grupo da caulinita. A

estrutura destes minerais formados por uma lâmina tetraédrica de sílica e uma lâmina de octaedros de Al, dá origem ao nome argilominerais 1:1. A ligação iônica entre o oxigênio apical da lâmina de tetraedros e o Al da lâmina octaédrica, caracteriza a ligação entre as lâminas de sílica e alumínio.

Pontes de hidrogênio entre os oxigênios da camada tetraédrica e hidroxilas da camada octaédrica são responsáveis pela ligação das unidades 1:1.

A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é um mineral de grande ocorrência extremamente grande em solos brasileiros. Possui uma morfologia hexagonal, superfície específica baixa, entre 10 – 20 m^2/g e uma CTC (Capacidade de Troca Catiônica) variando na faixa de 3 – 10 meg/100g, dependente do pH.

- Trilaminares: as estruturas trilaminares apresentam uma lâmina octaédrica entre duas lâminas tetraédricas. Os argilominerais trilaminares são chamados 2:1. As ligações iônicas dos oxigênios apicais ligados aos Si dos tetraedros com o Al da lâmina dos octaedros dentro da unidade 2:1 que mantêm as lâminas juntas. Como estas argilas apresentam planos de oxigênio entre as unidades cristalográficas, não existe neste tipo de argilomineral pontes de hidrogênio (MUGGLER *et al.*, 2005).

O argilomineral 2:1 mais comum entre as esmectitas é a montmorilonita, representada tipicamente por $\text{Na}_{0,67}\text{Si}_8(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Estes argilominerais desenvolvem suas cargas por meio de substituições isomórficas, principalmente na lâmina octaédrica, onde o Mg substitui isomorficamente o Al e causa uma alteração no balanço de carga, possibilitando a atração de cátions para neutralizar a carga desenvolvida. A força de atração entre os planos basais permite que, além dos cátions, a água e outras substâncias penetrem e provoquem uma grande expansão do material (MUGGLER *et al.*, 2005).

A superfície específica da montmorilonita encontra-se na faixa de 600-800 m^2/g , a CTC encontra-se na faixa de 80-120 cmolc/Kg e praticamente não depende do pH, dessa forma, a substituição isomórfica é a responsável pela origem da maioria das cargas .

Devido a estas características, a atividade da montmorilonita é alta, resultando em alta plasticidade e pegajosidade e uma capacidade muito grande de expansão e contração, o que provoca muitas rachaduras no solo quando seco (MUGGLER *et al.*, 2005).

De acordo com Krauskopf (1972), estas combinações de lâminas são as mais comuns, no entanto, outras combinações são possíveis.

Geralmente, as argilas cauliníticas, por possuírem suas camadas presas de formas mais firmes, permitem menos substituições de Al e Si por outros íons. Devido à estas características estruturais, estas argilas possuem menor capacidade para trocas iônicas e uma menor plasticidade devido à menor capacidade de adsorver água. Contrariamente, argilas como a montmorilonita, cujas camadas separam-se mais facilmente e apresentam alto teor de substituições, contêm muitos íons adsorvidos e têm alta capacidade de adsorção de água, sendo muito mais plástica do que a caulinita (MILLOT, 1964). A Tabela 1 mostra a capacidade de troca catiônica de diferentes argilas, sendo uma característica de grande interesse para a interpretação da distribuição de metais pesados em sedimentos.

Em ambientes naturais a grande parte das argilas é uma mistura de dois ou mais minerais argilosos, característica que promove propriedades intermediárias entre os extremos. Entretanto, uma baixa quantidade de um determinado componente é capaz de influenciar as propriedades de uma argila, como por exemplo, a presença de uma pequena quantidade de montmorilonita em uma argila, que pode modificar significativamente sua plasticidade (MILLOT, 1964).

Segundo Millot (1964), a formação das argilas é fortemente influenciada pelo clima, onde a formação da caulinita é favorecida pelas soluções ácidas, e, dessa forma, a caulinita é característica de solos originados em climas úmidos com vegetação abundante, responsável pela acidificação das soluções que percolam o solo, e onde ocorre a remoção dos cátions de forma eficiente. O autor supracitado afirma ainda que as argilas 2:1 (montmorilonita) formam-se a partir de soluções básicas, sendo, portando, encontradas em solos de climas menos úmidos, onde as soluções do solo são ligeiramente alcalinas, e os cátions são removidos mais lentamente.

TABELA 1- CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA DAS ARGILAS

Argila	Capacidade de troca iônica (meq/100g)
Esmectita (Montmorilonita)	80 – 150
Vermiculita	120 – 200
Ilita	10 – 40
Caolinita	1 - 10
Clorita	< 10

FONTE: White (2001).

Ao estudarem o sedimento de fundo do estuário de Huelva (Espanha), Caliani *et al.*, (1997), identificaram Ilita e caulinita, as quais apresentaram diminuição na razão à medida que a plataforma foi-se aproximando. Estudando a Baía de Guanabara, Faria e Sanchez (2001), observaram a mesma relação encontrada por Caliani *et al.*, (1997), entre a Ilita e a Caulinita.

Na região estuarina e no leito do rio Rappahannock (EUA), verificou-se que à medida que o estuário aproxima-se, a montmorilonita diminui, ocorre o surgimento da clorita e a ilita aumenta gradativamente (NELSON, 1960 *in* MILLOT, 1964). Este fato pode ser explicado devido à interação entre as águas doce e marinha, porém, as condições de transporte e dispersão dos sedimentos e a influência dos afluentes também devem ser consideradas.

O principal mineral de argila encontrado nos sedimentos de fundo dos afluentes do rio de La Plata na Argentina foi a ilita, detectada em maiores teores à montante das bacias, enquanto à jusante das bacias foram detectados altos teores de esmectita (RONCO *et al.*, 2001). Os autores apontam diferentes fontes que podem dar origem a estes argilominerais e relacionam a ilita aos materiais eólicos; a esmectita à transgressão marinha do Holoceno, já que este argilomineral é típico de regiões costeiras, e caulinita à Bacia del Plata, característico dessa região.

2.4.2 Análise Geoquímica de Sedimentos.

Originados a partir da degradação física e química das rochas, os sedimentos caracterizam-se como um material inconsolidado, sobre o qual é de suma importância conhecer o máximo de informações sobre a origem dos mesmos, as características físico-químicas e os fatores ambientais responsáveis pelos processos de intemperismo, transporte e deposição (SOARES *et al.*, 2004). De acordo com Soares, *et al.*, 2004, os sedimentos podem carregar contaminantes presentes na água, portanto, o estudo de poluentes em sedimentos é uma importante ferramenta na distinção da origem de um poluente em particular, sendo possível classificar a origem do poluente como natural ou antrópica. Dessa forma, deve-se levar em consideração a composição química da rocha-mãe, de forma a evitar erros na interpretação da presença de um elemento em particular, sem superestimar a contribuição antrópica (SOARES *et al.*, 2004).

Os metais possuem afinidade com as frações argila e silte do sedimento, portanto, a análise composicional dos sedimentos deve ser realizada nestas frações (SOARES *et al.*, 2004 e MOREIRA, 2002).

Pesquisadores como Arine, (2000), Faria e Sanchez, (2001), Carreira e Wagener, (2003) têm demonstrado grande atenção à determinação da matéria orgânica em sedimentos, pois indica os processos geoquímicos associados ao ambiente geológico em questão. Quando transportada, a matéria orgânica agrega-se a materiais geológicos, sedimentar e formar sedimentos característicos de cursos de água e lagos. Ácidos orgânicos livres, responsáveis pelo aumento da acidez do meio aquoso e do aumento na taxa de intemperismo químico de rochas são formados por meio das interações entre a matéria orgânica com o material geológico (DIAS E LIMA., 2004).

2.4.3 Fontes naturais e artificiais dos elementos químicos analisados no sedimento.

As características dos elementos químicos analisados neste estudo, bem como as fontes naturais e artificiais são descritas no Quadro 2, por MINEROPAR, (2005).

Elementos	Fontes Naturais	Fontes Artificiais
Alumínio (Al)	O alumínio está presente nos minerais silicatados, podendo estar combinado com Fe, metais alcalinos e alcalino-terrosos.	O Al pode ser liberado na fabricação de utensílios domésticos, industriais e materiais de construção. A limpeza de utensílios domésticos com palha de aço libera micro-partículas de Al; da mesma maneira, águas tratadas e fluoretadas apresentam poder corrosivo sobre os utensílios domésticos de alumínio.
Ferro (Fe)	Concentra-se principalmente nas séries máficas de rochas magmáticas. Está presente, na maioria dos silicatos, óxidos, sulfetos e carbonatos. É o constituinte principal dos silicatos ferromagnesianos, tais como olivinas, piroxênios, anfibólios e biotita. Também é abundante em uma ampla gama de sulfetos e óxidos.	O ferro é o principal metal industrial. Cerca de 99% da produção é destinada à manufatura de ferro e aço.
Manganês (Mn)	É um dos elementos-traço mais abundantes na litosfera. Suas altas concentrações são geralmente associadas às rochas máficas.	É um constituinte importante de quase todos os aços (p.ex. aço Fe-Mn), utilizado em ligas de Al, em pequenas quantidades em células elétricas secas e como agente descolorante na fabricação do vidro.

Continua

<p>Magnésio (Mg)</p> <p>Potássio (K)</p>	<p>É encontrado em minerais como magnesita, carnalita e bischofit. O teor médio do Mg é de 20,8% nas rochas ultramáficas, 4,6% nas máficas, e 0,5% nos granitos. É o constituinte maior de muitos minerais, como silicatos, óxidos e carbonatos.</p> <p>É um constituinte maior de muitos minerais formadores de rocha, principalmente feldspatos potássicos e micas. O potássio tem como fontes de obtenção minerais como silvita, nitro alunita, leucita, carnalita, langbeinita, silvinita (mistura de silvita e halita, minério de potássio) e polialita (sulfato hidratado de K, Ca, Mg).</p> <p>Em rochas arenosas, o potássio ocorre principalmente em feldspatos potássicos, micas e na glauconita.</p>	<p>O Mg é largamente disponível para uso industrial. Minerais ricos em Mg, como argilominerais, micas e carbonatos, dolomitas e magnesitas, são usados industrialmente, enquanto que o metal é produzido eletroliticamente a partir do sal de magnésio.</p> <p>O potássio tem amplo uso na produção de fertilizantes agrícolas (p.ex. trilogia NPK). A liga de potássio com sódio (Na-K) é usada como meio de transferência de calor. O metal é líquido em temperatura ambiente e um bom agente redutor. É usado na produção de sal sem sódio para aplicações terapêuticas.</p>
<p>Cromo (Cr)</p>	<p>Nas rochas, a presença do cromo se relaciona com os minerais máficos. O mais importante mineral de cromo é a cromita, sendo também o mais importante mineral de minério. A abundância média é de 70 ppm nas rochas da crosta, 2.300 ppm nas ultramáficas, 250 ppm nos gabros e 10 ppm nos granitos. Piroxênios, anfibólios e micas podem ser enriquecidos no elemento.</p>	<p>O cromo é usado na produção de aço inoxidável, no endurecimento do aço e na cobertura de superfícies metálicas para evitar a corrosão. Na indústria do vidro, é usado para obter a coloração verde esmeralda. Os dicromatos, tais como o de potássio ($K_2Cr_2O_7$), são agentes oxidantes usados em laboratórios de química analítica. Compostos de cromo são usados como mordentes na indústria têxtil. A indústria aeronáutica usa o cromo para anodizar o alumínio.</p>

Cobre (Cu)	Concentra-se nos diferenciados primários. É encontrado nas olivinas, piroxênios, anfibólios, biotitas e plagioclásios. A calcopirita é um mineral acessório e o portador de cobre em rochas ígneas básicas. Os basaltos e gabros e as rochas ultrabásicas contêm mais cobre que as rochas intermediárias e as graníticas.	A utilização principal é na indústria eletro-eletrônica, mas seu uso nesse setor está declinando enquanto o uso mais genérico está aumentando. A elevada condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão e tração, ductibilidade e maleabilidade, ausência de magnetismo e uma cor agradável, tornam o cobre um metal de uso amplo na indústria.
Níquel (Ni)	O íon Ni^{2+} tem tamanho intermediário entre o Mg^{2+} e o Fe^{2+} , e, por esse motivo, os substitui durante o fracionamento magmático, sendo particionado entre minerais ferromagnesianos, tais como olivinas (3.000 ppm Ni), ortopiroxênios e espinélios. Por esse motivo, é fortemente enriquecido nas rochas ultramáficas (1.400 a 2.000 ppm Ni) comparativamente às ácidas (5 a 15 ppm Ni em granitos)	Seu uso principal é em ligas e em aços inoxidáveis (50% da produção total), em ligas não ferrosas (20%) e na eletrodeposição (15%). O níquel é utilizado em aços especiais para ferramentas, materiais para a indústria automotiva, aeroespacial, construção civil, petrolífera e elétrica.
Chumbo (Pb)	Em rochas sedimentares, a distribuição do chumbo é controlada pela presença de minerais detríticos (tais como feldspatos, micas e sulfetos), argilominerais e matéria orgânica. Carbonatos puros e arenitos são caracteristicamente empobrecidos com relação aos folhelhos. As rochas sedimentares com teores mais elevados são os folhelhos negros, refletindo a afinidade do Pb pela matéria orgânica.	No consumo mundial, o chumbo situa-se na sexta posição dentre os metais. Seu uso em baterias continua a crescer, mas seu uso em aditivos antidetonantes na gasolina está caindo rapidamente devido aos impactos ambientais. É usado como revestimento em cabos elétrico, em tubos e barras, em ligas, como pigmento de tinta (vermelho e branco) e como escudo anti-radiação.
Zinco (Zn)	Nas rochas básicas, o principal portador de Zn é a magnetita, enquanto que a biotita é o mais importante nos granitos. O enriquecimento em zinco dos espinélios cromíferos tem sido proposto como explicação da abundância do zinco em corpos ultrabásicos diferenciados.	Tem uma ampla variedade de usos, sendo o mais importante deles a galvanização, a produção do latão e o óxido para pigmentos brancos. A pasta de zinco tem sido muito usada em produtos médicos como desinfetante e como forma de aumentar a produção de células em ferimentos

Quadro 2 - Fontes naturais e artificiais dos elementos químicos analisados.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O primeiro ponto de amostragem -P1 (Figuras 2, 3 e 12) localiza-se na Sede do município de Campo Magro, próximo à ponte sobre o rio Verde na PR-090 (Estrada do Cerne), entre as coordenadas UTM 655.830.17L e 7.193.248,01S. Este ponto situa-se em área urbana, bastante antropizada, com pouca presença de mata ciliar, onde se observou despejo de esgoto sanitário *in natura*.

O P1 foi escolhido devido às características geológicas na região, onde encontram-se as rochas carbonáticas do Grupo Açungui – Formação Capiru. À montante deste ponto, onde nasce o rio Verde, predominam os filitos também da Formação Capiru. Além disso, o P1 situa-se entre dois diques de diabásio.



FIGURA 2 - Imagem de satélite - Ponto 1 de coleta de água no rio Verde - Campo Magro - PR

FONTE: Google Earth – <http://earth.google.com/intl/pt-BR/>, (2011).



FIGURA 3 - Ponto 1 de coleta de água e sedimentos no rio Verde - Campo Magro - PR

O segundo ponto de amostragem, Ponto 2 – P2 (Figuras 4, 5, 6 e 12), localiza-se no município de Campo Largo, próximo à ponte sobre o rio Verde, na Estrada da Sereia, coordenadas UTM 654.099.09 e 7.181.407.84. Este ponto foi escolhido para avaliar a influência do intemperismo das rochas do Complexo Granítico-Gnáissico sobre as águas do rio neste ponto.

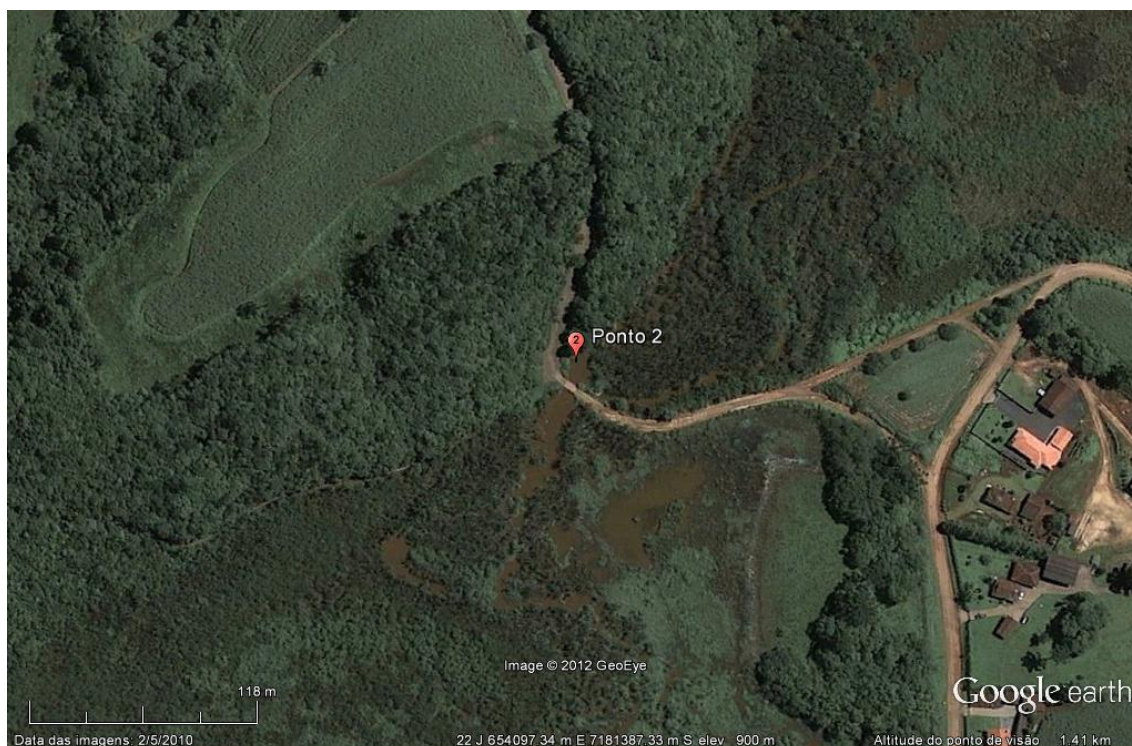


FIGURA 4 - Imagem de satélite - Ponto 2 de coleta de água no rio Verde – Campo Largo – PR.

FONTE: Google Earth – <http://earth.google.com/intl/pt-BR/>, (2011).



FIGURA 5 - Ponto 2 de coleta de água no rio Verde – Campo Largo – PR.



FIGURA 6 - Ponto 2 de coleta de água no rio Verde – Campo Largo – PR.

O Ponto 3 – P3 (Figuras 7, 8, 9 e 12) situa-se na rua João Stukas, na ponte sobre o rio Verde, coordenadas UTM 645.923.44 e 7.174.665.03, na divisa entre os municípios de Araucária e Campo Largo. Neste ponto, as águas do rio encontram-se sobre as rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico (Plcgm), cujo intemperismo influencia nas características químicas da água.

O P3 também sofre influência das águas do rio Cambuí, o qual nasce sobre as rochas da Formação Guabirotuba e deságua no rio Verde à montante do ponto em questão, trazendo desde sua nascente efluentes domésticos e industriais.

Deve-se ressaltar que este ponto situa-se à jusante da Barragem do rio Verde e, portanto, as características químicas da água e sedimentos neste ponto podem sofrer alterações e, dessa forma, apresentar resultados diferentes do esperado.

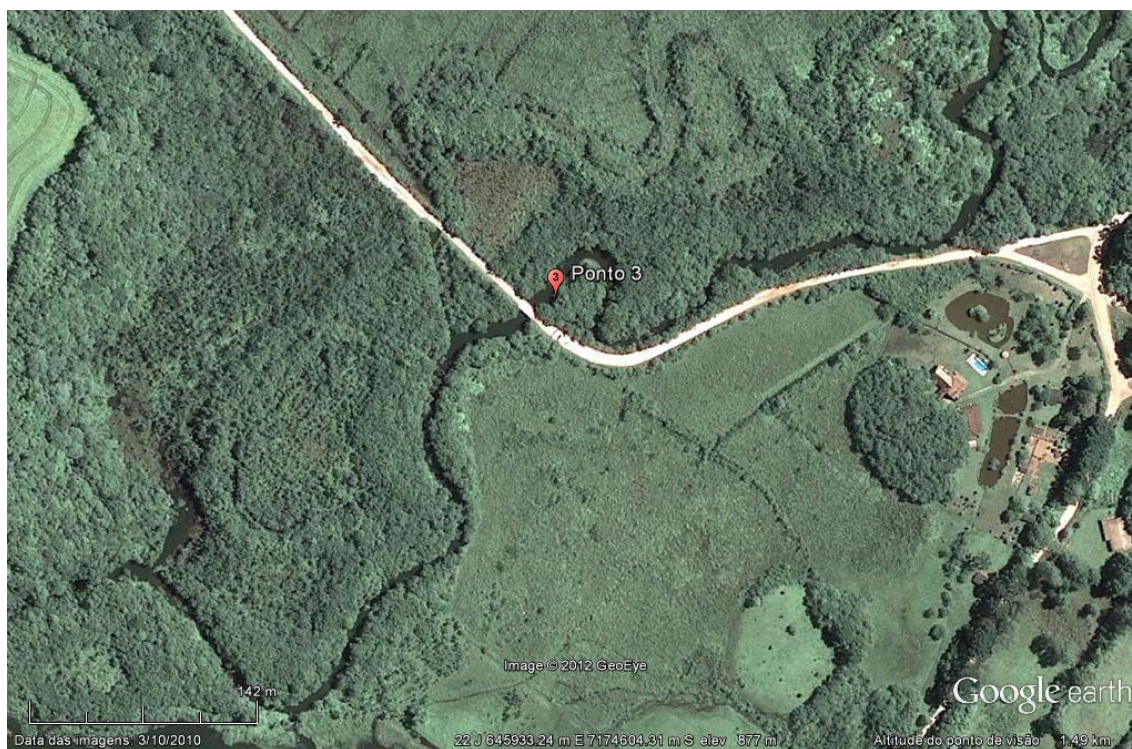


FIGURA 7 - Imagem de satélite - Ponto 3 de coleta de água no rio Verde – Campo Largo/Araucária – PR.

FONTE: Google Earth – <http://earth.google.com/intl/pt-BR/>, (2011).



FIGURA 8 - Ponto 3 de coleta de água no rio Verde – Campo Largo/Araucária – PR.



FIGURA 9 - Ponto 3 de coleta de água no rio Verde – Campo Largo/Araucária–PR.

Ponto 4 – P4 (Figuras 10, 11 e 12) situa-se no rio Cambuí, na Rua José Maria Lopes Coelho, próximo à ponte sobre o rio Cambuí e próximo à ETE do Cambuí, nas coordenadas UTM 646.542.63 e 7.180.095.53, próximo à ponte sobre o rio Cambuí. Neste trecho o rio Cambuí encontra-se sobre as rochas da Formação Guabirotuba e sobre influência antrópica (urbana), sendo os principais problemas representados por despejos de esgoto sanitário “*in natura*” e efluentes industriais.

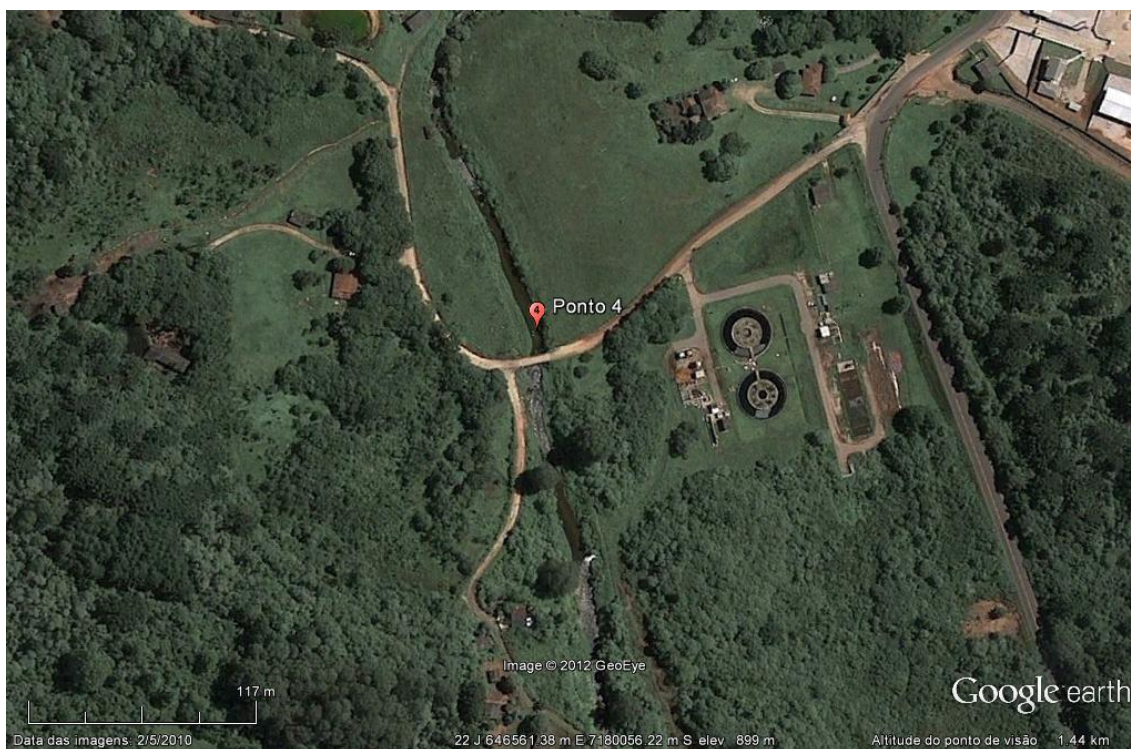


FIGURA 10 - Imagem de satélite - Ponto 4 de coleta de água no rio Cambuí – Campo Largo – PR.

FONTE: Google Earth – <http://earth.google.com/intl/pt-BR/>, (2011).



FIGURA 11 - Ponto 4 de coleta de água no rio Cambuí – Campo Largo – PR.

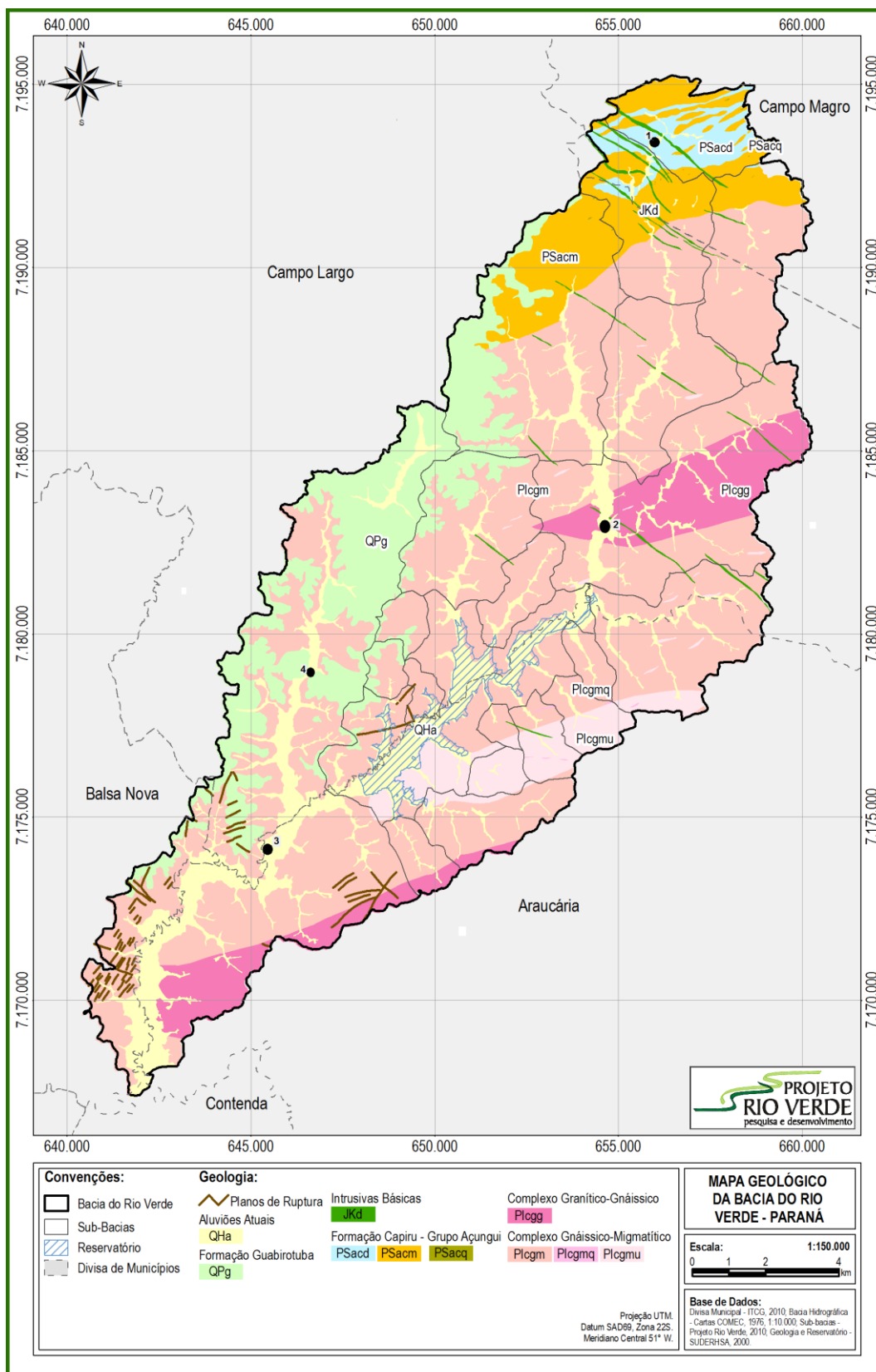


FIGURA 12 Mapa de localização dos pontos estudados

FONTE: Bittencourt *et al*, 2011.Modificado.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

3.1.1 Aspectos do meio físico

Localizada na região oeste da Região Metropolitana de Curitiba, entre as latitudes de 25°18'S e 25°40'S, e as longitudes de 49°21'W e 49°49'W de Greenwich, a bacia hidrográfica do rio Verde pertence à bacia do rio Paraná e de seu afluente o rio Iguaçu. Sua nascente localiza-se numa vertente a nordeste da bacia, junto ao divisor de águas das bacias do Iguaçu e Ribeira de Iguape, no município de Campo Magro a uma altitude de aproximadamente 1.000 m acima do nível do mar (PARANACIDADE, 2009). Abrange parte dos municípios de Araucária, Campo Largo, Campo Magro e Balsa Nova, todos situados na porção oeste da Região Metropolitana de Curitiba – Paraná. (Figura 13)

O rio Verde encontra-se inserido na Área de Proteção Ambiental Estadual do Rio

Verde, ou *APA do Rio Verde*, criada pelo decreto estadual nº 2375, de 31 de julho de 2000, com o objetivo de proteger e conservar a qualidade ambiental e dos sistemas naturais, em especial a qualidade e quantidade da água para fins de abastecimento público.

A APA do Rio Verde inicialmente abrangia os municípios de Campo Largo e Araucária. A porção da bacia pertencente ao município de Campo Magro era denominada Unidade Territorial de Planejamento do Rio Verde ou UTP do Rio Verde. No ano de 2010, com o Decreto Estadual nº 6171, a UTP do Rio Verde passou a integrar a APA do Rio Verde.

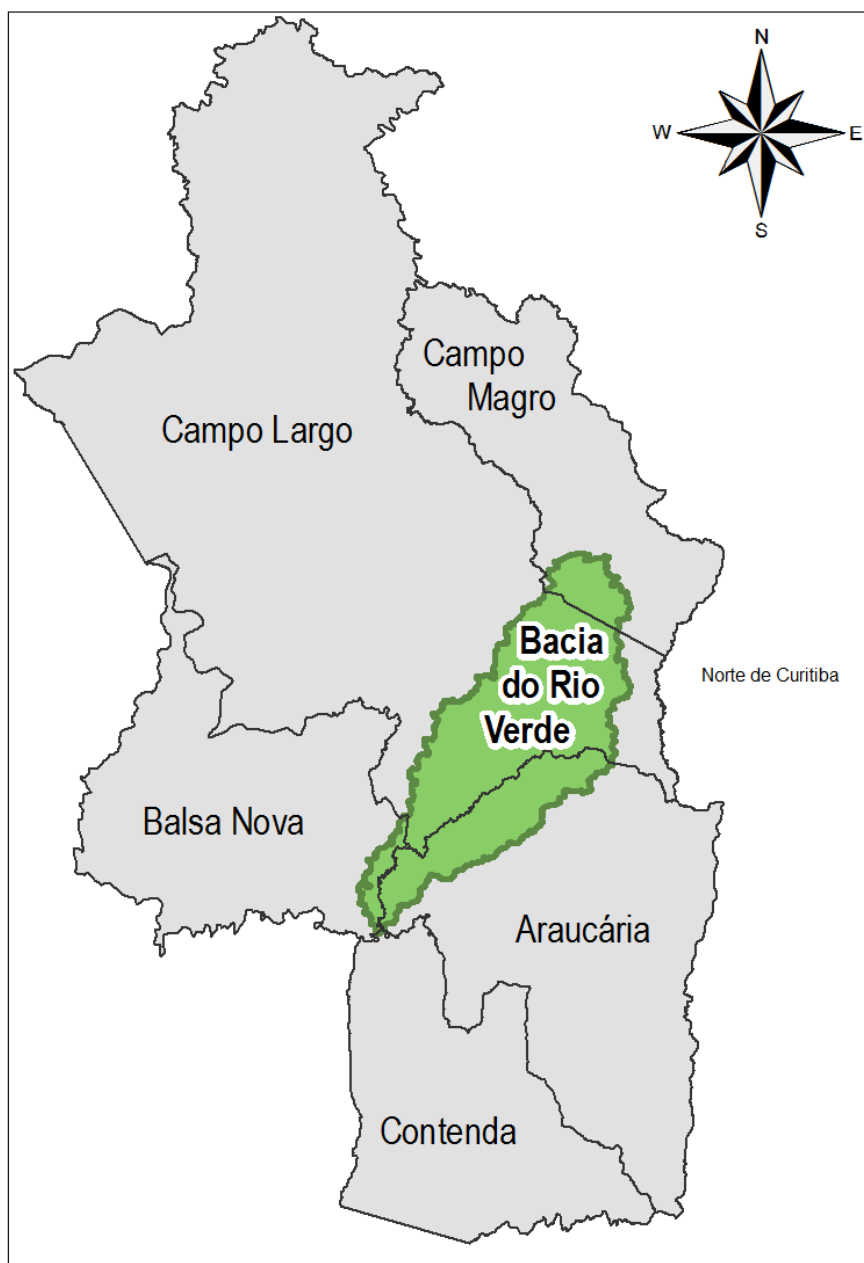


FIGURA 13 - Localização da bacia do rio Verde.

FONTE: Cunha, *et al.*, (2011), modificado.

O rio Verde é o principal curso da água dentro da área de estudo. Ao sul da Área de Proteção Ambiental (APA) encontra-se a represa do Rio Verde. A represa foi construída em meados da década de 70, o seu reservatório ocupa uma área de 7,9 km² e tem capacidade de 36 milhões de m³. Atualmente a PETROBRÁS S/A explora a maior parte, no entanto, futuramente a água será utilizada pela SANEPAR para abastecimento público. Grande parte do território ocupado pela bacia é protegida pelo Decreto Estadual nº 1.751/96, que define

os mananciais de interesse de proteção da RMC. A vegetação do entorno é de significativo interesse para preservação.

À montante da barragem encontra-se a maior parte da bacia, com uma área de 165,43 Km². A PR 423 ao sul, PR 090 ao norte e a BR-277 na parte central cortam a bacia, sendo a BR-277 a principal rota de ligação do interior paranaense com a capital Curitiba e o Porto de Paranaguá (PARANACIDADE, 2009).

Segundo Andreoli *et al.*, (2011), a área de drenagem da bacia do rio Verde representa aproximadamente 9% da área de drenagem total da bacia do Alto Iguaçu. Ainda de acordo com o autor, o padrão da rede de drenagem é denso, sendo caracterizado como subdendrítico a dendrítico, o qual foi pouco afetado tectonicamente. As principais nascentes partem das drenagens com vertentes retilíneas inclinadas do Complexo Atuba, sendo drenagens bastante enérgicas em função das altas declividades (ANDREOLI *et al.*, 2011). O rio Cambuí é um dos seus principais tributários, além dos rios Rondinha, Cristal, Cachoeira, do Rincão, Arroio Rondinha, Ribeirão do Iguaçu, Arroio Passo do Graciano (FIGURA 14).

Bittencourt *et al.*, 2001, identificou duas unidades aquíferas na área de estudo: 1) aquífero fraturado do Embasamento Cristalino (Complexo Atuba), com movimento concentrado de água nos lineamentos abertos de fratura e falha, com permeabilidades muito variáveis e volumes médios de produção de 15 a 20 Ls⁻¹, podendo ter vazões excepcionais de até 100 Ls⁻¹; 2) aquífero cárstico, onde existe uma complexa circulação de águas subterrâneas, ocorrendo um mecanismo básico que é a dissolução pela água de uma rocha carbonática fissurada, formando cavidades pelas quais circulam as águas subterrâneas.

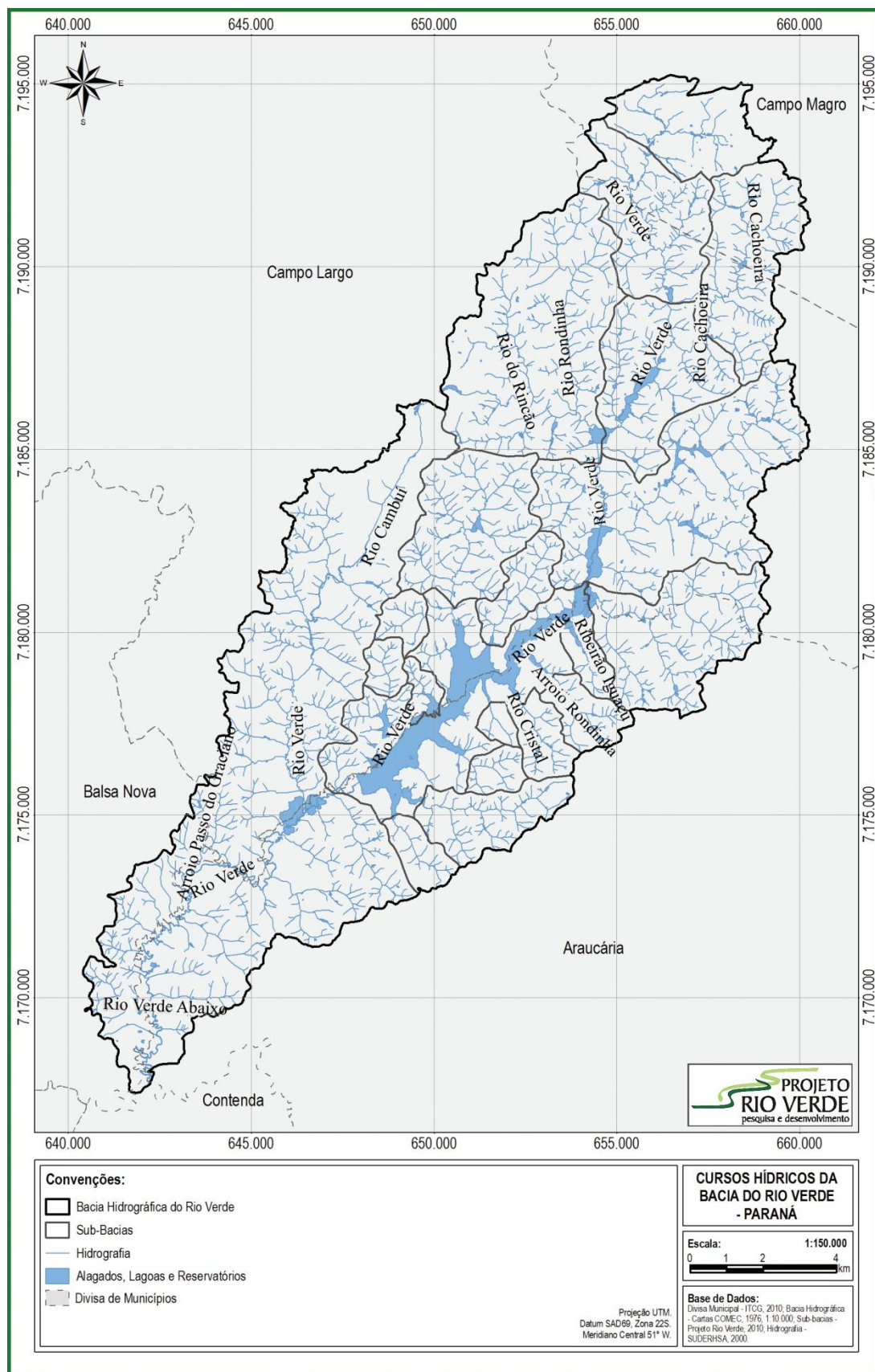


FIGURA 14 - Cursos hídricos da bacia do rio Verde.

FONTE: Andreoli, *et al.*, (2011).

3.1.1.1 Clima

Segundo o sistema de classificação de Koeppen, baseado na temperatura e pluviosidade, o tipo climático da região é classificado como Cfb que se define como sempre úmido, clima pluvial quente-temperado, o mês mais quente com médias inferiores a 22 °C e 11 meses do ano com temperaturas médias maiores que 10 °C. Estando sujeito a precipitações regulares todos os meses do ano, e a geadas severas, raramente neve, e não apresenta estação seca definida (WOJCIKIECZ *et al.*, 2008).

A área em questão apresenta uma temperatura média anual em torno de 17,5 °C, sendo as médias anuais das temperaturas máximas de 21,5 °C, e das temperaturas mínimas de 12 °C, apresentando uma média anual da umidade relativa do ar de 80% (WOJCIKIECZ *et al.*, 2008).

A precipitação total média anual é de aproximadamente 1400 mm, sendo que a menor precipitação média ocorre em agosto (75 mm) e a maior precipitação média ocorre em janeiro (175 mm) (WOJCIKIECZ *et al.*, 2008).

Cunha *et al.*, (2011), utilizando dados meteorológicos obtidos a partir de uma estação instalada no Reservatório Rio Verde localizada próxima à barragem, na Latitude 25°31'36,83''S e Longitude 49°31'39,07'', avaliou a temperatura na bacia. De acordo com os autores, a temperatura média anual é de 16,5°C, a temperatura média do mês mais frio é de 12,7 °C (julho) e a do mês mais quente 20,3°C (fevereiro), com temperaturas mínimas podendo atingir valores inferiores - 5°C e com máximas superiores a 33°C (Figura 15). A formação de geadas é bastante comum na região, embora o número de ocorrências possa variar de duas a vinte vezes de um ano para o outro.

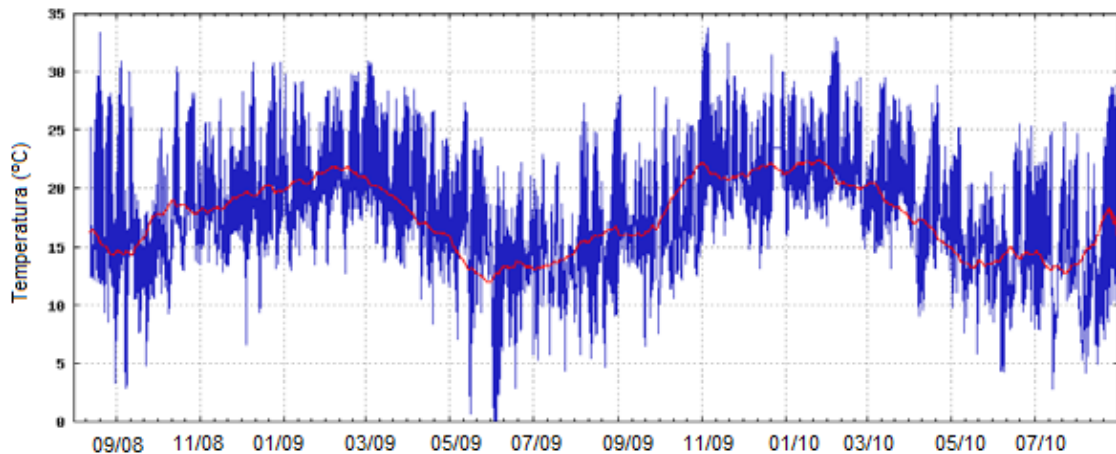


FIGURA 15 - Temperatura do ar (°C) na bacia do rio Verde.

A linha contínua representa a média para um período de 30 dias.

FONTE: Cunha, *et al.*, (2011).

Em seu estudo, os autores supracitados avaliaram também a umidade relativa do ar e a precipitação na bacia do rio Verde. A umidade do ar apresenta valor médio de 80%, com valor mínimo de 17,3% (FIGURA 16). A precipitação média anual é de aproximadamente 1468 mm. Historicamente, os meses de maior precipitação coincidem com os meses de verão e os mais secos com os meses de inverno. Em geral, os valores registrados nos meses de verão (média superior a 70 mm) são pelo menos duas vezes maiores que os dos meses mais secos (julho a agosto) (FIGURA 17).

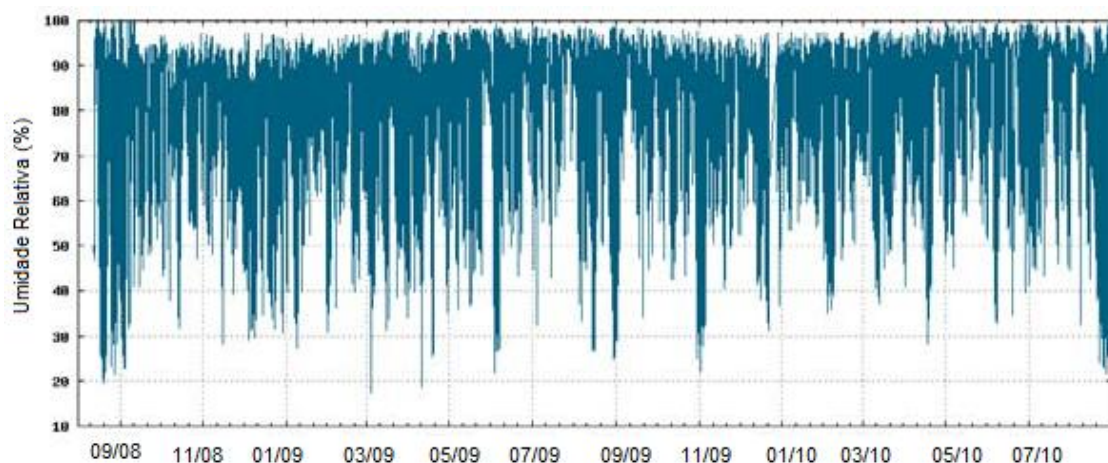


FIGURA 16 - Umidade relativa (%) medida na bacia do rio Verde.

FONTE: Cunha, *et al.*, (2011).

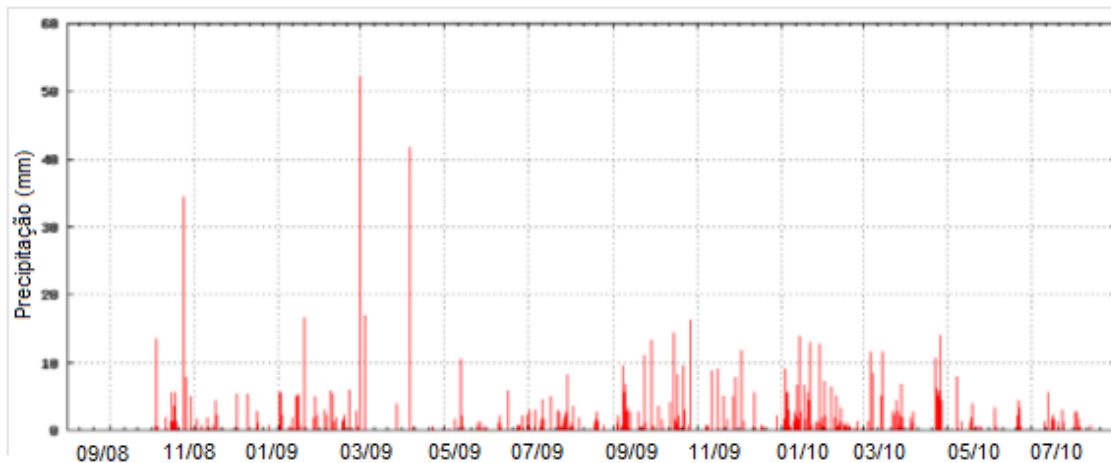


FIGURA 17 - Valores de precipitação na bacia do rio Verde.

FONTE: Cunha, *et al.*, (2011).

A direção dos ventos predominante próximo ao reservatório é de leste para oeste, com intensidades variando entre $2,0 \text{ m/s}$ e $4,0 \text{ m.s}^{-1}$ (~38%) e entre $4,0 \text{ m.s}^{-1}$ e $6,0 \text{ m.s}^{-1}$ (~26%). As velocidades média e máxima são $2,8 \text{ m.s}^{-1}$ e $10,3 \text{ m.s}^{-1}$, respectivamente, neste período (CUNHA *et al.*, 2011.).

3.1.1.2 Geomorfologia

A bacia em estudo localiza-se na unidade morfoestrutural denominada Planalto de Curitiba, situada no Primeiro Planalto Paranaense. Tal unidade apresenta dissecação média e ocupa uma área de $2664,09 \text{ km}^2$, que corresponde a 16,15% da Folha de Curitiba (MINEROPAR, 2006). As classes de declividade predominantes são menores que 6% em uma área de $1634,42 \text{ km}^2$ e de 6-30% em uma área de $1.004,32 \text{ km}^2$. Em relação ao relevo, apresenta um gradiente de 680 metros com altitudes variando entre 560 (mínima) e 1240 (máxima) m. s. n. m. (MINEROPAR, 2006). As formas predominantes são topos alongados e aplainados, vertentes convexas e vales em “V”. A direção geral da morfologia varia entre N-S e NW-SE, modelada em rochas do Complexo Gnáissico Migmatítico (MINEROPAR, 2006).

O Primeiro Planalto Paranaense é formado por diferentes litologias que influenciam o desenvolvimento do relevo, gerando um modelado distinto sobre cada unidade geológica (MINEROPAR, 1997). Sobre as rochas do Complexo Gnáissico Migmatítico predominam topos alongados e aplainados, vertentes convexas e vales em “V”, com orientação predominante N-S e NW-SE. O relevo apresenta um gradiente de 680 metros e altitude entre 560 e 1240 m (CPRM, 2010).

Sobre as rochas da Formação Guabirotuba ocorrem áreas planas, enquanto colinas baixas e arredondadas predominam sobre os migmatitos e planícies aluviais do Rio Iguaçu e seus afluentes (BIGARELLA *et al*, 1961).

Há também a ocorrência de formações do Grupo Açungui, e os granitos intrudidos contemporâneos à movimentação de falhas transcorrentes, com idades em torno de 500 milhões de anos (MINEROPAR, 1999). Ainda nesta formação pode-se observar a ocorrência de diques de diabásio, posteriores à tectônica pré-cambriana, muitos com extensões quilométricas. Incluem entre seus litotipos dioritos pórfiros e quartzo dioritos, sendo que os primeiros diques de diabásio correspondem a rochas melanocráticas cinza escuras e de textura afanítica; os dioritos pórfiros possuem as mesmas características ocorrendo sob a forma de diques de maior espessura e acrescentando-se a presença de mega cristais centimétricos de plagioclásio em meio à matriz fina, textura esta bastante ressaltada quando este litotipo apresenta-se mais alterado. Tais formações integram os “enxames” de diques do Evento Sul-Atlântico, de idades mesozóicas. (CPRM, 2010)

Nos limites da bacia hidrográfica do Rio Verde se observa um conjunto de canais de escoamento inter-relacionados que formam a bacia de drenagem. Quanto ao padrão de drenagem segundo os critérios geométricos de Christofletti (1974), a disposição fluvial do Rio Verde se enquadra na classificação de drenagem dendrítica, os depósitos de aluviões da bacia datam do Holoceno e predominam nas partes mais baixas e planas, formando pequenos terraços fluviais, ocupando grande área da bacia, principalmente próximo a sua foz (MINEROPAR, 1999).

3.1.1.3 Vegetação

A região de Curitiba e arredores eram recobertos originalmente pela Floresta Ombrófila Mista subdividida em Floresta Subtropical Perene, Floresta Subtropical de várzea e Campo Subtropical (IBGE, 1992)

Basicamente distinguem-se a Floresta Ombrófila Mista Aluvial (marginais aos rios, sobre solos aluvionares) e a Floresta Ombrófila Mista Montana (entre 500 e 100 m de altitude) (WOJCIKIECZ *et al.*, 2008).

A Floresta de Araucária tem sua fisionomia caracterizada pela presença do pinheiro-do-paraná (Araucária angustifolia), que facilita grandemente a definição da área de ocorrência desta formação. Ocorrem outras espécies características associadas à araucária, como pinho-bravo (*Podocarpus lambertii*), imbuia (*Ocotea porosa*), canela-lageana (*ocotea pulchella*) e a bracatinga (*Mimosa scabrella*), entre inúmeras outras (WOJCIKIECZ *et al.*, 2008).

Os antropismos que ocorrem na região caracterizam formações florestais do Sistema de Vegetação Secundária, que surge com o abandono da terra após o seu uso (agropecuário). Este sistema caracteriza-se por várias fases da sucessão natural, onde a quarta fase está representada pela floresta secundária em estágio inicial, ou capoeira. Por outro lado, a formação dominada pela bracatinga é bastante expressiva na área, onde ocorre o manejo da espécie para extração da lenha. Este manejo permite uma cobertura florestal permanente que cumpre um importante papel na preservação ambiental local (WOJCIKIECZ *et al.*, 2008).

Já a quinta fase da sucessão natural, também denominada de floresta secundária em estágio médio ou capoeirão, difere da anterior por apresentar maior diversidade e menor densidade com definição de um segundo estrato arbóreo e instalação de epífitas. Esta formação não é passível de corte raso de acordo com a legislação vigente, e tem uma significativa representatividade na bacia do rio Verde (WOJCIKIECZ *et al.*, 2008).

Especificamente na área de estudo nos locais de encosta, destacam-se dois tipos principais de vegetação, a natural remanescente: com formações secundárias de Floresta Ombrófila Mista, em vários estágios sucessionais; e os

núcleos de campos limpos naturais em diferentes graus de transformação, estando, em alguns setores, muito descaracterizados (RODERJAN e ACCIOLY, 2011)

Nas planícies junto aos rios da bacia, encontra-se um complexo vegetacional diferenciado, o qual adaptou-se as condições de saturação hídrica (várzeas hidromórficas). A este complexo dá-se o nome de formações pioneiras com influência Flúvio-Lacustre (IBGE 1992) que de acordo com a maneira que se desenvolve, pode ter fisionomia exclusivamente herbácea (campos higrófilos) ou com elementos arbóreos (*Erythrina crista-galli*, *Sebastiania spp*) (RODERJAN E ACCIOLYI, 2011). Por fim, em condições pedológicas específicas, ocorre a Floresta Ombrófila Mista Aluvial (Florestas ripárias), onde o substrato é mais bem drenado quando comparado ao das várzeas (Figura 18).

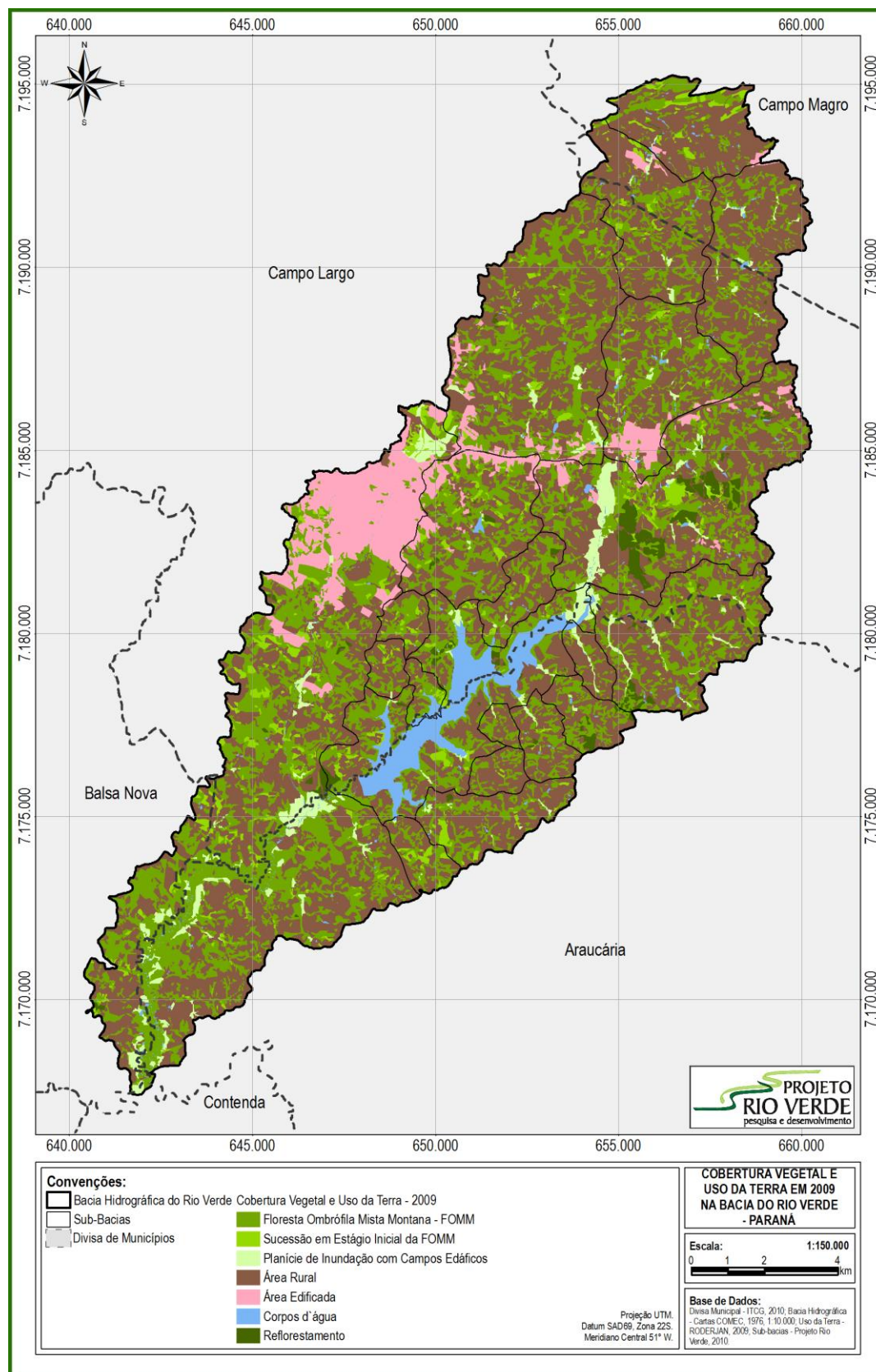


FIGURA 18 - Mapa da cobertura vegetal e uso da terra na bacia do rio Verde.

FONTE: Roderjan e Accioly (2011).

3.1.1.4 Solos

O desenvolvimento do solo inicia-se com o intemperismo de origens física e química que agem sobre a rocha, conduzindo à formação de resíduos inconsolidados chamados de regolito saprolítico, os quais são os formadores do substrato pedogenético, material originário do solo, do ponto de vista pedológico (SALOMÃO e ANTUNES, 1998).

De acordo Doetzer *et al.*, (2011) , os solos encontrados na Bacia do Rio Verde (FIGURA 19), são resultado do intemperismo das rochas do embasamento granítico-cristalino do pré-cambriano, recoberto pela Formação Guabirotuba no Holoceno, com sedimentos areno-silítico-argiloso fluviais. Ainda de acordo com os autores, tal processo de intemperismo, associado ao processo de pedogênese gerou os seguintes tipos de solos: Cambissolo; Latossolo; Nitossolo; Gleissolos e Organossolos.

As características morfológicas dos solos são fatores condicionantes importantes a ser considerados na análise integrada de um ambiente, pois a convenção que estabelece o uso e (ou) parcelamento da terra, além de outras, está relacionada com a gênese e a formação dos solos, o que permitirá estabelecer parâmetros para limitar ou não os seus diferentes usos.

Doetzer *et al.*, (2011), caracterizou os solos da Bacia do rio Verde conforme descrito nos itens 3.1.4.1 a 3.1.4.4. A Figura 19 ilustra a distribuição dos solos da bacia do rio Verde.

3.1.1.4.1 Nitossolos

Os nitossolos (Figura 19) são solos minerais profundos a muito profundos, não hidromórficos, argilosos a muito argilosos, de cores vermelha ou avermelhada, gerados a partir do intemperismo de rochas básicas ou ultrabásicas. Possuem baixo gradiente textural e um horizonte B com argila de atividade baixa com estrutura moderada a fortemente desenvolvida onde ocorre brilho reluzente em função da cerosidade moderada ou forte e (ou), de

superfícies de compressão. São considerados pedologicamente bem desenvolvidos. Normalmente apresentam teores relativamente elevados de Fe_2O_3 (150g. kg^{-1}) e TiO_2 (15g.kg^{-1}).

Apesar do baixo gradiente textural ($< 1,5$), o horizonte B dado o pequeno aumento do teor de argila em relação ao horizonte A, vem sendo considerado como um horizonte B textural, recentemente incorporado na conceituação do horizonte B nítico.

São solos profundos a muito profundos com sequência de horizontes do tipo A, Bt (ou B nítico) e C, com horizontes geralmente pouco diferenciados.

O horizonte A é do tipo moderado com espessura em torno de 20 cm, cor bruno-avermelhado-escuro (2,5 YR 3/3 e 5YR 3/3), possui textura argila ou muito argilosa, estrutura moderada a forte, pequena a média granular e pequenos blocos subangulares. Este do solo, no estado seco, normalmente possui textura dura, tornando-se friável no estado úmido e plástica e pegajosa quando molhado. A transição para o horizonte B ocorre de forma clara a gradual.

A espessura do horizonte B é de 2 a 3 metros, este horizonte possui textura argilosa a muito argilosa e pode apresentar-se com sub-horizontes do tipo BA, B1, B2 (ou BT1, BT2) e BC, a cor é vermelho-escuro a bruno-avermelhado-escuro, no matiz 2,5YR, com valor 3, e croma de 4 a 8. Sua estrutura é moderada a forte com tamanho pequeno em forma de blocos subangulares e angulares ou moderada média prismática composta de blocos, nos dois casos há predominância de brilho reluzente resultado da presença de cerosidade e (ou), superfícies de compressão. A cerosidade normalmente varia em quantidade de pouca a abundante com grau de desenvolvimento fraco a moderado. No estado seco, a consistência varia de dura a muito dura, quando úmido, a resistência varia de friável a firme, a qual torna-se plástica e pegajosa a muito pegajosa, para o solo no estado molhado. Em locais restritos também foram observados uma linha de calhaus arestados de quartzo e pequenos nódulos no topo do horizonte B.

A espessura do horizonte C varia de 1 a 2 metros, comportando subdivisões do tipo C1, C2 etc., as cores variam entre brunadas e, ou, avermelhadas no matiz 2,5YR, com valores ao redor de 3 e cromas mais comuns de 4 a 5. A textura observada por Doetzer *et al* (2011) foi do tipo

siltosa ou franco-siltosa. As estruturas apresentaram-se com grau de desenvolvimento fraco a moderado, com tamanho pequeno e em forma de blocos subangulares. Quando seco, a consistência varia de ligeiramente dura a dura, no material apresenta-se friável, e com o solo molhado torna-se ligeiramente plástica e pegajosa.

São solos bem drenados, porosos, sendo considerados de ótimas condições. Praticamente não há ocorrência de partículas com fração maior que 2 mm de diâmetro médio nestes solos. Nas frações da terra fina (< 2 mm), predomina a fração argila, com valores na faixa de 55 a 66% no horizonte A, com pequeno aumento do teor de argila deste para o horizonte B, onde o teor de argila varia na faixa de 70 a cerca de 80%, diminuindo então em profundidade, a partir da transição para o horizonte C.

A fração silte varia entre 23 e 33% no horizonte A, decresce no topo do B para logo em seguida voltar a crescer, atingindo valores na faixa de 33 a 83%, do BC para o horizonte C.

A fração areia grossa e fina apresenta-se em torno de 12% no horizonte superficial Ap decresce a partir do topo do horizonte B, e neste horizonte varia de 2 a 6%, voltando a crescer na transição para o C. Nos horizontes mais superficiais há a predominância da areia grossa sobre a areia fina, esta ocorre em proporção equivalente no horizonte B, já nos horizontes subjacentes há predominância da areia fina sobre a areia grossa.

A relação silte/argila, atinge valores de até 11 no horizonte C, mas não ultrapassa 0,6 na maior parte dos horizontes A e B e sofre um incremento na passagem do B para o C. Os teores de argila dispersa em água variam na faixa de 28 e 45% no horizonte A e tornam-se nulos nos demais horizontes, resultando no grau de floculação com variação de 32 a 49 % na superfície, e passando para 100% nos demais horizontes.

Quanto às características químicas, classificam-se como solos fortemente a moderadamente ácidos, o pH encontra-se na faixa de 4,9 a 5,6. Apresentam em geral saturação por bases inferior a 35% e saturação por alumínio superior a 70% na grande maioria dos horizontes subsuperficiais. São muito dessaturados de bases, com valores da soma de 0,6 a 3,6 cmolc.kg⁻¹ de solo, na superfície, e de 0,5 a 1,1 cmolc.kg⁻¹ de solo nos horizontes subsuperficiais. Com a contribuição do alumínio e hidrogênio trocáveis e, ou,

extraíveis, a capacidade de troca de cátions assume valores ao redor de 10 cmolc.kg^{-1} de solo na superfície, e varia na faixa 4,2 a 13,3 cmolc.kg^{-1} de solo nos horizontes subsuperficiais. Os teores de carbono orgânico variam de 17,3 a 21,6 g.kg^{-1} de solo no horizonte A.

A relação indicativa da mineralogia das argilas (Ki) mostra valores normalmente entre 1,85 e 1,98 no horizonte Bt, o que sugere solos relativamente intemperizados. Como a relação Kr é maior que 0,75, mesmo os teores de Fe_2O_3 sendo elevados, são solos considerados cauliniticos. Resultados de análise mineralógica mostram também a presença e o aumento em profundidade, do teor de nódulos ferruginosos.

Predomina na região onde há presença destes solos relevo representado por um conjunto de colinas e outeiros de formas arredondadas, com vertentes ligeiramente convexas, vales em V, e declividades normalmente de 15 a 20%.

Caracterizam-se como solos de médio potencial agrícola, com baixa fertilidade natural, relevo pouco movimentado a movimentado, fator que traz como consequência riscos de erosão. Possuem excelentes condições físicas resultando, entre outras qualidades, em boa drenagem.

3.1.1.4.2 Cambissolos

Os cambissolos (Figura 19) apresentam seqüência de horizonte A-B-C, com horizonte B pedologicamente pouco evoluído, marcado pela presença de minerais herdados do material original, pouco intemperizados. São bastante heterogêneos, tanto no que se refere à cor, espessura e textura quanto no que diz respeito à atividade química da fração argila e saturação por bases. São derivados de materiais relacionados a rochas de composição e natureza bastante variáveis, desde as mais antigas que constituem o embasamento do Complexo Brasileiro até as de origem recente, passando pelas metamórficas, pelas intrusivas graníticas referidas ao Eo-Paleozóico, pelas sedimentares do Paleozóico, pelo arenito Botucatu e pelas efusivas da Formação Serra Geral.

Possuem grau de evolução insuficiente para meteorizar completamente minerais primários de mais fácil intemperização, como feldspato, mica, hornblenda, augita e outros e não há acumulações significativas de óxidos de ferro, húmus e argilas, que permitam identificá-los como possuindo B textural ou B espódico.

Os cambissolos podem ser confundidos com os Latossolos, no entanto diferenciam-se destes por apresentarem menor desenvolvimento pedogenético, resultando na presença de uma maior percentagem de minerais primários menos resistentes ao intemperismo ($> 4\%$), ou na atividade da argila superior a dos Latossolos ($> 13 \text{ meq/100g}$ de argila), ou ainda nos teores de silte e na relação silte/argila mais elevados. O fato de apresentarem menor desenvolvimento pedogenético pode resultar também na relação molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ geralmente mais elevada ($> 2,2$) que a dos latossolos e na coloração mais pálida do solo.

Quanto às características físicas são moderadamente drenados, pouco profundos a profundos, apesar de ocorrerem perfis rasos ($< 50 \text{ cm}$) ou muito profundos ($> 200 \text{ cm}$). A espessura do horizonte A varia de 15 a 80 cm. Devido à heterogeneidade do material de origem e da influência direta ou indireta do clima, os cambissolos apresentam coloração pouco uniforme.

A textura e as características a ela relacionadas variam muito em função da natureza do material de origem. No entanto, sejam estes solos derivados de argilitos, de siltitos, a textura ao longo do perfil do solo é normalmente uniforme, podendo ocorrer um pequeno decréscimo ou um pequeno incremento de argila do A para o B, admitindo-se um incremento marcante no caso de cambissolos desenvolvidos de sedimentos aluviais ou outros casos de descontinuidade litológica.

São encontrados tanto solos álicos (dominantes) quanto eutróficos e distróficos, com argila de atividade baixa (dominantes) e alta. Ocorrem tanto em relevo praticamente plano, como os desenvolvidos em depósitos aluvionares, quanto em relevo montanhoso, apesar de predominarem os cambissolos de relevo forte ondulado, ondulado e suave ondulado. A vegetação que se desenvolve neste tipo de solo dependem, entre outras causas, das variações climáticas, edáficas e topográficas, razão pela qual foram identificados cambissolos sob floresta subtropical, floresta transicional

tropical/subtropical, floresta tropical, campo subtropical e campo subtropical de várzea.

Na Bacia do Rio Verde há predominância de cambissolos na porção sul da área, no município de Araucária, estando normalmente associado à Nitossolos Bruno. São encontrados também no limite noroeste da Bacia, associados à Latossolos Brunos, normalmente em relevo ondulado.

3.1.1.4.3 Latossolo (Vermelho e Bruno)

Estes solos (Figura 19) apresentam seqüência de horizonte A-B-C, sendo as transições normalmente claras entre o A e o B, e difusas entre os subhorizontes do B. O horizonte B é, em geral, muito espesso, nunca inferior a 50 cm, homogêneo, com estrutura, em geral, do tipo granular, microagregada ou maciço-porosa. Não apresentam minerais primários facilmente intemperizáveis e a fração argila, com alto grau de flocculação, é constituída predominantemente por óxidos de ferro (hematita, goetita), óxidos de alumínio (gibbsite) e argilominerais do grupo 1:1 (caolinita). Apresenta baixa relação sílica/sesquióxidos de ferro e alumínio. O horizonte C é, em geral, espesso, refletindo as características texturais e mineralógicas do material de origem.

Desenvolvem-se a partir do intemperismo de diversos materiais de origem, pois, com exceção de materiais oriundos de rochas efusivas básicas, ocorrem praticamente em todos os demais tipos de rochas encontrados no estado. Os latossolos tendem a ocorrer em relevo suave ondulado até forte ondulado, de vertentes pouco declivosas. No entanto, ocorrências destes solos têm sido observadas em outras unidades de relevo, especialmente em terrenos de rochas cristalinas. Ocorrem sob condições climáticas variáveis de tropical a subtropical, dominadas por vegetação do tipo floresta tropical, subtropical, de caráter intermediário tropical/subtropical e campestre.

São solos minerais, não hidromórficos, com horizonte B latossólico, coloração avermelhada escura e teores de óxidos de ferro (Fe_2O_3) compreendidos entre 9 e 18%. Possuem textura argilosa, muito profundos, bem

drenados e derivados de rochas efusivas ácidas e de rochas sedimentares de textura fina referidas ao Paleozóico.

A profundidade normalmente é superior a 3 metros, com espessura do horizonte A variando, geralmente, de 25 a 40 centímetros, podendo atingir até 80 centímetros ou mais nas variedades húmicas. A coloração do horizonte A depende do teor de matéria orgânica, no entanto, normalmente, é de matiz mais vermelho que 4YR, com valor 3 e croma entre 2 e 4. A cor do horizonte B varia de bruno-avermelhado escuro a vermelho-escuro, com matiz 3,5YR ou mais vermelho na porção superior, tornando-se mais avermelhado em à medida que a profundidade aumenta. O valor é de 3 ou, muito raramente, 4 e o croma varia de 4 a 8. A argila distribui-se uniformemente ao longo do perfil, apresentando teores superiores a 60%. A estrutura do horizonte superficial é granular, variando de fraca a moderadamente desenvolvida, possui consistência macia ou ligeiramente dura, friável e ligeiramente plástica a plástica, e ligeiramente pegajosa a pegajosa, a estrutura do horizonte B apresenta-se em blocos subangulares de fraca até moderadamente desenvolvida, e consistência variável de ligeiramente dura a dura com o solo seco, para o solo úmido a consistência varia de friável a firme, e para o solo molhado varia de ligeiramente plástica a plástica e de ligeiramente pegajosa a pegajosa.

Dentre as principais características destes solos destacam-se: a baixa relação silte/argila, a distribuição de argila relativamente uniforme no *solum* e a baixa mobilidade da argila. Além disso, outra característica importante refere-se à suscetibilidade magnética relativamente baixa (em comparação ao Latossolo Vermelho-Amarelo), propriedade essa utilizada no campo para diferenciar o Latossolo Vermelho-Escuro textura argilosa do Latossolo Vermelho-Amarelo, com o qual se assemelha.

Possuem baixa capacidade de troca catiônica (CTC), apesar de na parte superficial do solo, devido à contribuição da matéria orgânica, o valor T seja, em geral, mais elevado. As baixas percentagens de saturação por bases (valor V%) expressam a intensa dessaturação que experimentaram.

São encontrados na bacia em estudo em porções de terreno com relevo menos acentuado (suave ondulado e ondulado), como a porção leste do reservatório no município de Araucária e porção oeste da bacia de relevo mais

plano. Também ocorrem na divisa noroeste da bacia em associação com Cambissolos.

3.1.1.4.4 Gleissolos

Os gleissolos (Figura 19) ocupam os terrenos baixos que se constituem em cabeceiras de drenagem, sendo formados a partir de capeamentos ou coberturas detríticas sobre rochas cristalinas, ou de depósitos sedimentares de natureza texturais e mineralógicas diversas, referidas ao Quaternário. Os solos hidromórficos são desenvolvidos bem próximos à zona saturada ou na própria zona saturada e, portanto, em condições de excesso de umidade. Este ambiente é favorável à transformação do ferro férrico em ferroso (redução). A característica pedológica comum aos solos hidromórficos é a presença de horizonte glei, marcado pela coloração própria do ferro na forma reduzida (cinza, esverdeada, azulada), formando mosqueado (manchas) em intensidade variada.

São constituídos por material mineral, apresentam horizonte glei dentro dos primeiros 150 cm da superfície do solo, logo abaixo de horizontes A ou E (com ou sem gleização), ou de horizonte hístico com menos de 40 cm de espessura; a textura não é exclusivamente areia ou areia franca em todos os horizontes dentro dos primeiros 150 cm da superfície do solo ou até um contato lítico, tampouco horizonte vértico, ou horizonte B textural com mudança textural abrupta acima ou coincidente com horizonte glei ou qualquer outro tipo de horizonte B diagnóstico acima do horizonte glei. Horizonte plântico, se presente, deve estar à profundidade superior a 200cm da superfície do solo.

São caracterizados pela forte gleização, decorrente do regime de umidade redutor, virtualmente livre de oxigênio dissolvido devido à saturação por água durante todo o ano, ou pelo menos por um longo período, associado à demanda de oxigênio pela atividade biológica. Apresentam sequência de horizontes A-Cg, A-Big-Cg, A-Btg-Cg, A-E-Btg-Cg, A-Eg-Bt-Cg, Ag-Cg, H-Cg, tendo o horizonte superficial cores desde cinzentas até pretas, 18 por vezes, o próprio horizonte A ou E pode ser concomitantemente horizonte glei com

espessura normalmente entre 10 e 50 cm e teores médios a altos de carbono orgânico. O horizonte glei, que pode ser um horizonte C, B, E ou A, possui cores predominantemente mais azuis que 10Y, de cromas bastante baixos, próximos do neutro.

São solos mal ou muito mal drenados, em condições naturais, que ocasionalmente podem ter textura arenosa (areia ou areia franca) somente nos horizontes superficiais, desde que seguidos de horizonte glei de textura franco arenosa ou mais fina. Possuem estrutura é em blocos ou prismática composta ou não de blocos angulares e subangulares, no horizonte B. Já no horizonte C, a estrutura é em geral maciça, podendo apresentar fendas e aspecto semelhante ao da estrutura prismática quando seco ou após exposta a parede da trincheira por alguns dias. Podem apresentar horizonte sulfúrico, cálcico, propriedade solódica, sódica, caráter sálico, ou plintita em quantidade ou posição não diagnóstica para enquadramento na classe dos Plintossolos.

São resultantes do intemperismo de materiais estratificados ou não, e sujeitos a constante ou periódico excesso de água, o que pode ocorrer em diversas situações.

Normalmente, o desenvolvimento destes solos ocorre em sedimentos recentes nas proximidades dos cursos de água e em materiais colúvio-aluviais sujeitos a condições de hidromorfia, podendo formar-se também em áreas de relevo plano de terraços fluviais, lacustres ou marinhos, como também em materiais residuais em áreas embaciadas e depressões. São eventualmente formados em áreas inclinadas sob influência do afloramento de água subterrânea (surgentes). São solos que ocorrem sob vegetação hidrófila ou higrófila herbácea, arbustiva ou arbórea.

Os solos identificados distribuem-se na bacia como mostrado na Figura 19.

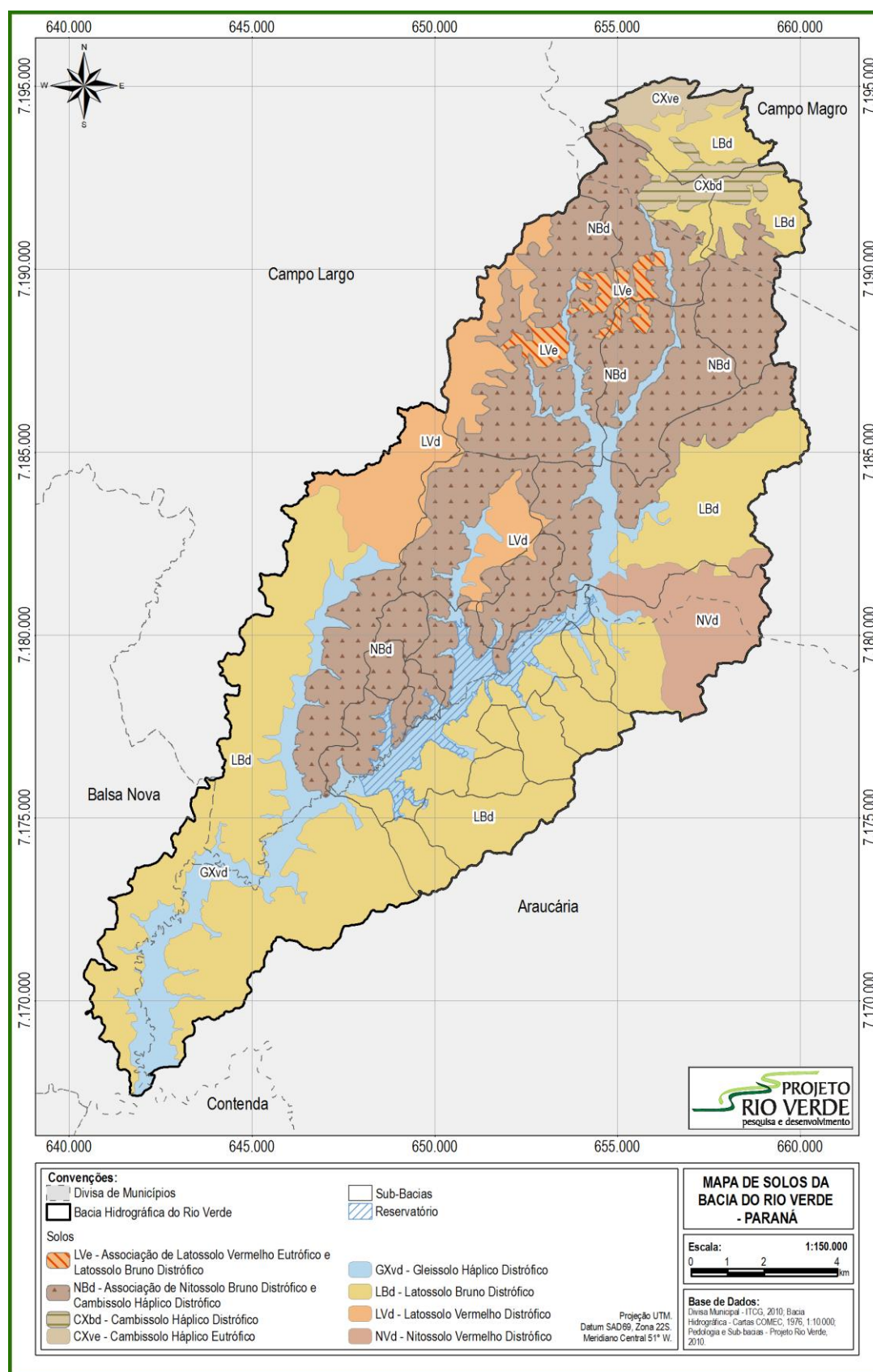


FIGURA 19 - Distribuição dos tipos de solos na bacia do rio Verde.

FONTE: Doetzer *et al.*, (2011).

3.1.1.5 GEOLOGIA

De acordo com Bittencourt *et al.*, (2011), a Bacia do Rio Verde está situada na Bacia Geológica de Curitiba, a qual formou-se por uma série de eventos tectônicos que se iniciaram na época do estabelecimento da Bacia do Paraná. Por meio destes eventos formaram-se falhas geológicas submetidas a várias fases de reativação até o Neógeno. A composição litológica e o sistema estrutural da bacia foram fatores que preponderaram no estabelecimento da morfologia da bacia hidrográfica sob as condições climáticas atuantes.

Ainda de acordo com os autores supracitados, a composição do substrato da bacia do rio Verde divide-se em: unidades metamórficas do Complexo Atuba aflorante na porção média da bacia; unidades metamórficas relacionadas ao Grupo Açungui, presentes na porção mais a montante da bacia; rochas sedimentares das formações Guabirotuba e Tinguís, a oeste e noroeste da bacia; e aluviões recentes (Figura 20). Há predominância em todos estes compartimentos de minerais silicatados, como é o caso de toda a crosta terrestre. Todavia, são observadas diferenças entre os tipos de silicatos de cada unidade geológica e alguns outros minerais que se somam aos silicatos. Essas diferenças nos tipos de silicatos e outros minerais presentes são condicionantes fundamentais da composição química da água do rio Verde.

A seguir, são descritas as características geológicas de cada uma das unidades estratigráficas presentes na bacia.

3.1.1.5.1 Complexo Atuba

De acordo com Siga Júnior (1995), o Complexo Atuba (Figura 20) encontra-se inserido no âmbito do Domínio Curitiba, o qual limita-se a noroeste com as sequências metassedimentares dos Grupos Açungui e Setuva, e a sudeste com os gnaisses granulíticos do Domínio Luis Alves. Os contatos entre essas litologias se fazem por importantes zonas de cisalhamento. Ainda de

acordo com o autor, as rochas predominantes no Domínio Curitiba são as rochas gnáissicas bandadas, migmatíticas, de fácies anfibolito, representadas principalmente por biotita-anfibólio-gnaisses contendo leucossomas de composições tonalito-granodioríticas, além de graníticas, componentes do Complexo Atuba. O autor afirma ainda que o Complexo Atuba caracteriza-se por migmatitos formados no Paleoproterozóico (2.000 ± 200 Ma), remigmatizados no Neoproterozóico (600 ± 20 Ma), quando as isothermas atingiram temperaturas acima de 500°C . O padrão estrutural observado pelo autor indica uma tectônica controlada em grande parte por cisalhamento, com importante componente lateral e transporte relativo com direção sul-sudeste.

Siga Júnior, *et al.*, (1995), afirmam ainda que as rochas pertencentes ao Complexo Atuba são representantes de terrenos relativamente profundos, de fácies anfibolito, migmatizados, granitizados, acrescidos à borda do Domínio Luís Alves durante o processo tectônico do Neoproterozóico estendendo-se até o Cambro-Ordoviciano, possivelmente resultantes de processos maiores, envolvendo aglutinações de massas continentais, que deram origem à formação do Gondwana Ocidental.

As características geológicas, geocronológicas e estruturais do Complexo Atuba, integrante do Domínio Curitiba, são distintas em relação às características dos terrenos adjacentes, pertencentes aos Domínios Luís Alves e Paranaguá (SIGA JÚNIOR, *et al*, 1995). Expressivas zonas de cisalhamento, marcadas na porção sul por anomalias gravimétricas negativas delimitam os limites do Complexo Atuba (SIGA JÚNIOR, *et al*, 1995).

Rochas paleoproterozóicas de alto grau de metamorfismo com predominância de gnaisses bandados e granitóides em parte migmatizados formam o Complexo Atuba. Além destes, em menor escala, há presença de xistos, granulitos, metabasitos e anfibolitos (BITTENCORT *et al*, 2011).

Os gnaisses apresentam granulação média a grossa, com estrutura bandada, onde as bandas escuras são constituídas por biotita e as bandas claras por quartzo e feldspatos cálcio-sódicos e potássicos (BITTENCORT *et al*, 2011). As porções escuras indicam a presença dominante de silicatos contendo teores maiores de ferro e magnésio, além outros elementos componentes das estruturas dos piroxênios, anfibólios de biotitas.

De acordo com Bittencort *et al* (2011), os gnaisses migmatíticos apresentam corpos irregulares com feições granitóides, com as dimensões variando de centimétricas a decimétricas, intercaladas no bandamento gnáissico. A porção bandada apresenta características comuns aos gnaisses mencionados, enquanto as porções granitóides apresentam coloração clara, rosada ou branca, sendo ricas em quartzo, plagioclásio e feldspato potássico e apresentando textura granoblástica, com granulação variando de fina a média.

O conjunto proterozóico é seccionado por diques de rochas básicas e intermediárias de idade jurássica à cretácea, predominantemente na direção NW-SE. São rochas ricas em silicatos de solubilidade maior do que aqueles presentes em rochas granitóides, onde predominam os silicatos potássicos e sódicos, além do próprio quartzo, que são menos solúveis (BITTENCORT *et al.*, 2011).

Na maior área da bacia do rio Verde há predominância de migmatitos bandados do Complexo Atuba, sendo que na porção central e sul ocorrem duas zonas de gnaisses graníticos e augen-gnaisses. Entre essas duas faixas de metamorfismo de alto grau ocorrem, na porção SE da bacia, rochas ultramáficas na forma de uma grande massa ou na forma de pequenas lentes (BITTENCORT *et al.*, 2011).

3.1.1.5.2 Grupo Açungui

Há cerca de um bilhão de anos teve início a formação do Grupo Açungui com a retomada do regime extensional, forte subsidência, sedimentação terrígena e carbonática e intrusões básicas, em pequenas bacias oceânicas, seguida por espessa sedimentação em bacias de ante-arco (MINEROPAR, 2011). Um evento glacial global há 850 milhões de anos, culminou com um ciclo de regressão generalizada. Seguiu-se nova retomada da subsidência com espessa sedimentação carbonática e intrusões básicas, evoluindo para terrígena e terrígeno-psamítica (MINEROPAR, 2011)

A estratigrafia do Grupo Açungui, do Proterozóico superior, tal como apresenta-se hoje não é a original, mas sim o resultado da intensa deformação

por cavalgamento e metamorfismo restrito ocorrida durante o fechamento da bacia (FIORI e GASPAR, 1993).

De acordo com Fiori (1992), o Grupo Açungui constitui-se de conjuntos litológicos variados, com organização litológica interna própria, fator que representa uma coluna estratigráfica original, separados entre si por falhas de cavalgamento. Tais falhas resultam em uma estratigrafia atual não correspondente à sequência deposicional original dessas rochas. Ainda de acordo com o autor, é possível identificar no Grupo Açungui três sistemas deformacionais:

- Sistema de Cavalgamento Açungui (SCA): é o primeiro evento de deformação sofrido pelo Grupo Açungui. Relaciona-se às rochas das Formações Capiçu, Votuverava e Antinha. A partir deste evento formaram-se planos de foliação S1 (foliação bem desenvolvida, paralela ao antigo acamamento sedimentar, possui clivagem ardósiana), Ss (caracteriza-se por cristalização ou recristalização estática de minerais; encontra-se confinada dentro de microlitos da S1), S2 (clivagem ardósiana; possui restos contorcidos da foliação S1), dobras micro, meso e macroscópicas, falhas de cavalgamento e outras estruturas lineares;

- Sistema de Dobramento Apiai (SDA): são dobras de dimensões variadas, com eixos normalmente sub-horizontais com direção nordeste-sudoeste. Estas dobras são testemunhos de um intenso processo de transposição associado à tectônica de cavalgamento, que representa zonas de intensa deformação, resultando frequentemente em filonitos, milonitos ou cataclitos, que afetou o Grupo Açungui; e

- Sistema de Transcorrência da Lancinha (STL): é composto pelas grandes falhas transcorrentes (principais) e por estruturas secundárias. Estas falhas subdividiram a área em três grandes blocos (C, D e E) e justapõem empilhamentos tectônicos diferentes. Dentre as estruturas secundárias destacam-se as dobras escalonadas que situam-se próximo às transcorrências principais.

Fiori (1992), propôs que o Grupo Açungui divide-se em: Formação Antinha, subdividida em Conjuntos Tacaniça, Capivara e Vuturuvu; Formação Votuverava, subdividida em Conjuntos Bromado, Coloninha e Saivá; Formação

Capiru, subdividida em Conjuntos Rio Branco, Morro Grande, Juruqui e Bocaina, todas separadas por falhas de cavalgamento.

Dentre as formações que compõe o Grupo Açungui, apenas a Formação Capiru está presente na área de estudo. Ao norte e a noroeste da bacia hidrográfica do rio Verde há presença de rochas metamórficas da Formação Capiru. A litologia da Formação Capiru mais influente na composição hidroquímica são os mármore dolomíticos e metadolomitos que ocorrem espacialmente associados a quartzitos e metacherts (BITTENCOURT *et al.*, 2011). Dessa forma, a Formação Capiru encontra-se descrita mais detalhadamente a seguir:

Segundo Fiori (1992), compõe o conjunto Juruqui filitos avermelhados, com pequenas intercalações de quartzitos, predominantemente finos, com litogias bastante deformadas e frequentemente filonitizadas. Também são encontrados neste conjunto veios de quartzo leitoso em abundância, intensamente deformados.

Ainda de acordo com o autor supracitado, os filitos são na maioria dos casos homogêneos, monótonos, com poucas evidências de acamamento, no entanto pode-se observar nos afloramentos um bandamento rítmico, milimétrico decorrente da alternância de níveis avermelhados e cinza. Fiori (1992), afirma que os quartzitos presentes neste conjunto aparecem sob a forma de lentes, intercalados nos filitos, geralmente boudinados, friáveis e em poucos casos silicificados. Apresentam-se geralmente em cores claras, com pontuações ferruginosas e predomínio de termos finos, podendo em alguns casos gradar para microconglomerados. São comuns intercalações de níveis de hematita alcançando até 15 cm de espessura.

Em relação ao conjunto litológico Rio Branco, Fiori (1992), descreve que este engloba os mármore da Formação Capiru, de composição essencialmente dolomítica, de cores claras, acizentados e raramente mais escuros, intercalados com filitos e quartzitos de espessuras variáveis. Os filitos apresentam-se geralmente com cores claras com tendência a tons amarelados, de granulometria fina, friáveis, exibindo frequentemente estratificação plano-paralela. Os quartzitos presentes neste conjunto apresentam granulometria fina, sendo raramente vistos quartzitos com granulometria média a grossa (FIORI, 1992).

Fiori (1992), caracteriza o conjunto litológico Morro Grande pela alternância entre quartzitos e filitos, que formam camadas de espessuras de centenas de metros, como os dois níveis de mármore dolomítico encontrados na base deste conjunto, com aproximadamente 100 metros de espessura cada um, separados por um banco de quartzito.

A presença de um ritmito, onde há alternância regular de níveis brancos, mais espessos, compostos por silte e argila, e escuros, carbonosos, compostos por argila, ambos de espessura centimétrica, é a litologia mais comum deste conjunto (FIORI, 1992).

3.1.1.5.3 Formação Guabirotuba.

A Formação Guabirotuba, de idade Oligoceno-Mioceno, é constituída predominantemente por argilitos e arcósios, além de depósitos rudáceos e pequenos horizontes de caliche (impregnações de carbonato de cálcio), anteriormente interpretados como margas por Bigarella e Salamuni (1962). Além dos argilitos ocorrem areias arcósiana (20 – 40% de feldspato) e arcósios em camadas descontínuas e lenticulares com espessuras muito variáveis. Podem ser encontrados nas bordas da bacia depósitos de cascalho.

Os argilitos constituem a principal litologia da Formação Guabirotuba. Ocorrem nas colorações cinza esverdeado a esbranquiçado, bem compactados, texturas predominantemente maciças, granulação muito fina, com grãos de areia esparsos em sua massa (SALAMUNI e SALAMUNI, 1999). A composição mineralógica da fração argila é representada predominantemente pelo grupo das esmectitas (MINEROPAR, 1994).

Ocorrem partículas siltosas ou arenosas em proporções variáveis no material, além de freqüentemente ocorrerem grãos de feldspato, por vezes, caulinizados. Quando não alterado, o material apresenta-se bastante consistente, sendo que esta consistência tende a reduzir-se quando as camadas mais superficiais apresentam processos de laterização incipiente ou uma plintificação. As colorações neste caso tornam-se variegadas, amareladas ou avermelhadas. Tais processos lateríticos demonstram mudanças no regime

climático durante a evolução da Bacia de Curitiba (SALAMUNI e SALAMUNI, 1999).

Os argilominerais do grupo da caulinita assumem uma maior parcela na composição do material, ocorrendo também hematita e gipsita (FORTIN *et al.*, 1989).

Os depósitos conglomeráticos ocorrem na base da Formação Guabirotuba, podendo ser observado em afloramentos. Consistem em materiais granulares, com diâmetros variando entre 1 e 50 mm, podendo alcançar até 100 mm, inseridos em uma matriz argilosa. A proporção aproximada de material grosseiro em relação à matriz é de 50 % (FELIPE, 1999).

De acordo com Salamuni (1998), os depósitos carbonáticos (caliches) aparecem mais superficialmente, em camadas com poucos metros de espessura. Os caliches possuem a peculiaridade de estarem associados a minerais do grupo das terras raras, tais como lantanita, neodímio, praseodímio, gadolínio, samário e európio.

Em alguns locais, observa-se a ocorrência de conglomerados basais com seixos de composição variada, sobretudo quartzíticos. A espessura máxima dessa formação, registrada em perfurações para captação de água nas imediações da fazenda Canguiri-UFPR, foi de 80 m. Na Bacia Hidrográfica do Rio Verde a Formação Guabirotuba ocorre em seu flanco oeste apresentando a espessura máxima de poucos metros, ocupando apenas algumas porções elevadas de vertentes (BITTENCOURT, *et al.*, 2011).

3.1.1.5.4 Formação Tinguís

Becker (1982), propôs a subdivisão da Formação Guabirotuba em duas unidades distintas, a partir de observações em campo de desconformidades erosivas dentro desta, reconhecendo uma nova seqüência sedimentar denominada de Formação Tinguís, de idade variando do Plioceno ao Pleistoceno. A unidade inferior subjacente à Formação Tinguís corresponderia à Formação Guabirotuba e seria composta por areias arcossianas e argilitos

cinza-esverdeado. As camadas avermelhadas da porção superior que anteriormente eram considerados como produto do intemperismo da Formação Guabirota, constituiria uma seqüência sedimentar depositada durante épocas de semi-aridez, sendo composta por sedimentos arenosos, arcossianos e siltico-argilosos da própria Formação Guabirota, retrabalhados em clima semi-árido, sendo englobadas na Formação Tinguiss. Assim, a coloração cinza esverdeada caracterizaria a unidade inferior e a avermelhada seria típica da unidade superior.

3.1.1.5.5 Depósitos Holocênicos

Segundo Bittencourt *et al.*, (2011), os Depósitos Holocênicos são compostos, predominantemente, por depósitos arenosos, areno-conglomeráticos e camadas descontínuas de sedimentos pelíticos e de argila orgânica, correspondendo aos depósitos aluvionares recentes encontrados nas calhas dos rios que atravessam Curitiba. Esses depósitos ocorrem na várzea do Rio Verde, sendo que à montante da barragem estão em grande parte cobertos pela lâmina de água do reservatório.

3.1.1.5.6 Hidrogeologia

A bacia do rio Verde possui dois aquíferos profundos, o aquífero fissural estabelecido nas rochas do Complexo Atuba e o aquífero cárstico, formado a partir da dissolução de frações carbonáticas da Formação Capiru (BITTENCOURT *et al.*, 2011).

O aquífero cárstico, que é um dos mananciais mais produtivos da região de Curitiba (HINDI, 1999), tem expressão importante na porção norte da Bacia do Rio Verde.

De acordo com Bittencourt *et al.*, (2011), a maior parte da Bacia do Rio Verde é ocupada pelo Complexo Atuba, o qual comporta um aquífero fissural

que domina o embasamento da Região Metropolitana de Curitiba. Neste aquífero as entradas de água estão geralmente localizadas no intervalo entre 40 e 80 m havendo, no entanto, contribuições anotadas a mais de 250 m. A produção média dos poços do aquífero fraturado é de $6,2 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, sendo utilizados para o atendimento de condomínios, indústrias, hospitais e postos de serviços.

As informações sobre poços que captam água do aquífero fissural, no âmbito da Bacia do Rio Verde são praticamente inexistentes. Há apenas o registro de um poço com 36 m de profundidade, perfurado em Campo Magro no Jardim Bom Pastor, cujo perfil construtivo indica 30 m de regolito e 6 m de migmatito. Por tais características, acredita-se que a vazão de $1,3 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, obtida nesse poço, provenha do contato entre os materiais mencionados e não especificamente do aquífero fissural (BITTENCOURT *et al*, 2011).

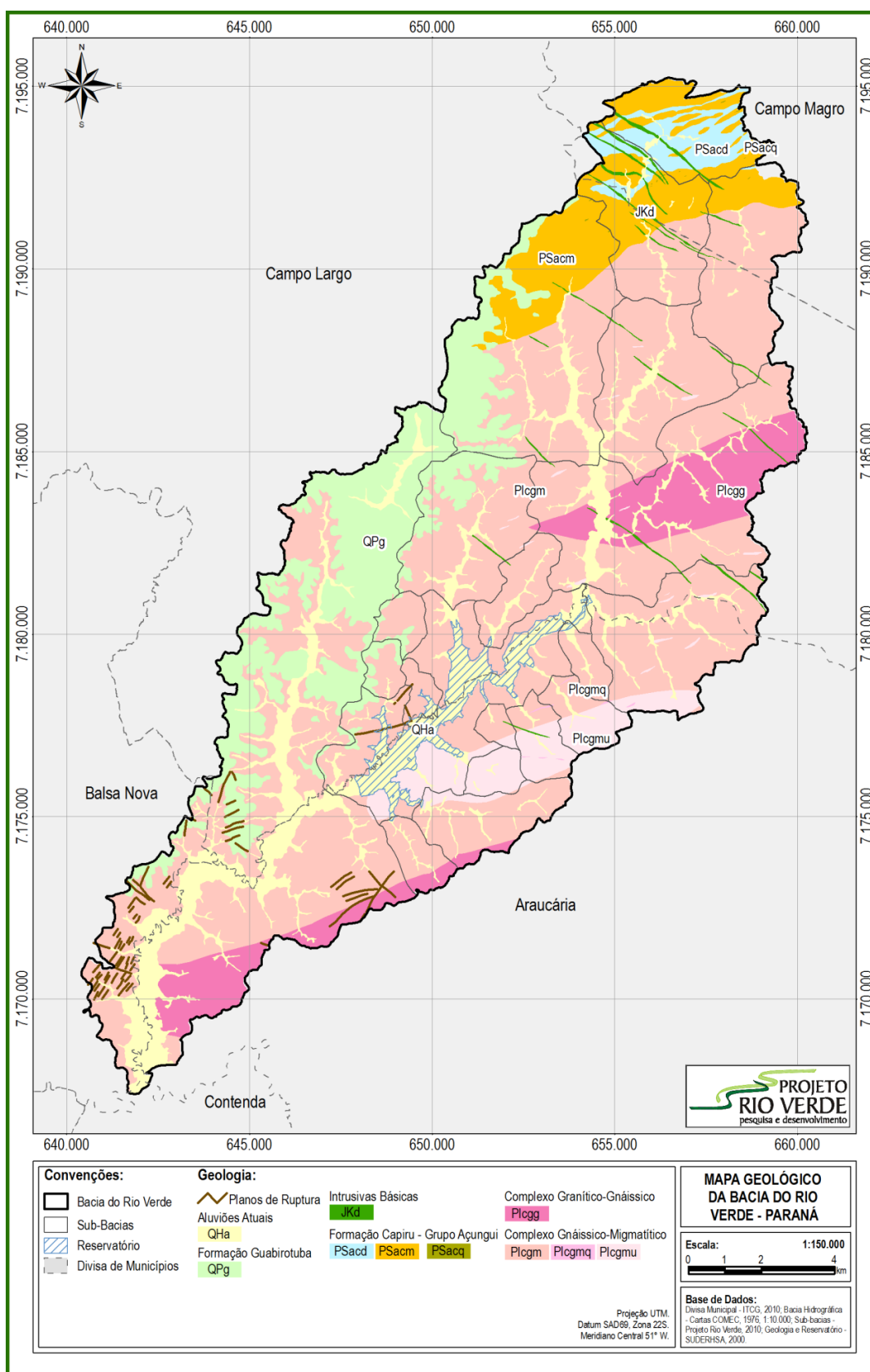


FIGURA 20 - Mapa geológico da bacia do rio Verde.

FONTE: BITTENCOURT, *et al.*, (2011).

3.2 DIAGNÓSTICO ATUAL DO RIO VERDE.

A bacia do rio Verde compreende 18,49 km² do território do município de Campo Magro, porção essa que se caracteriza como parte integrante da Área de Proteção Ambiental do Rio Verde – APA do rio Verde. Neste município seus principais afluentes são os rios Mandinga, Cachoeira e o próprio Verde, assentados sobre metassedimentos do Grupo Açungui (metapelitos, filitos e metarritmitos e rochas carbonáticas (carst) e sobre rochas do Embasamento Cristalino – Complexo Gnáissico Migmatítico (Figura 20). A drenagem principal se orienta conforme a planície cárstica, com baixa densidade de drenagem até o seu médio curso, passando a média densidade.

A micro-bacia do rio Verde com extensão de 5.580,00 m nasce na coordenada UTM 0658.280 e 7.192.510, na sede do município de Campo Magro. Somente o rio Verde, excluía as áreas das micro-bacias do rio Mandinga e do rio Cachoeira, possui área de 12,44 km². Possui orientação inicial Norte – curso principal condicionado pela planície cárstica deflexionando a Oeste, com baixa densidade de drenagem, em relevo plano.

Quanto ao uso do solo, o rio Verde percorre 650,00 metros da nascente até a PR 090, sobre área agrícola, passando por área de lazer e novamente por área agrícola com potreiro em suas margens. Com exceção das nascentes, o restante do trecho, aproximadamente 585,00 m, principalmente na área agrícola e área com incidência de potreiro. O rio Verde apresenta-se totalmente desprovido de vegetação, apresentando processos de erosão, assoreamento e despejo considerável de esgoto doméstico “*in natura*”, provenientes de um centro comercial as margens da PR 090 e do loteamento urbano, Jardim Novos Horizontes II, que não dispõe de rede coletora de esgoto. Após cruzar a PR 090, o rio Verde percorre uma distância aproximada de 3.040,00 m até encontrar novamente a PR 090. Esse trecho encontra-se bastante antropizado, com atividades industriais, plantio e lavadores de batata, plantio de milho, pinus, área urbanizada e a Usina de Valorização da FAS (Usina de Reciclagem de Curitiba). Além disso, possui baixíssima cobertura vegetal, com ausência de mais de 90% de mata ciliar e significativos processos de assoreamento. Após cruzar a PR 090 (Ponto 1), agora no sentido Sul, a jusante, percorre

aproximadamente 220 m atrás de um centro comercial, passando, a partir daí, por uma distância aproximada de 1.670,00 m lineares até a divisa com o Município de Campo Largo, onde sofre a influência de área urbana (Loteamentos Lagoa da Pedra e Rio Verde), com a mata ciliar praticamente ausente, acima de 90% de uso, incluindo várzea. Neste trecho os maiores problemas relacionam-se ao assoreamento, lixo, esgoto sanitário “*in natura*”, construções irregulares e recebimento de efluentes de uma atividade de fabrico de embutidos.

O rio Cachoeira (Figura 14) abrange uma área de 5,312 km² e é o principal afluente do rio Verde. Nasce entre as coordenadas UTM 0658.920 e 7.192.480, na comunidade de Colônia D. Pedro II sobre Metassedimentos do Grupo Açungui (Figura 20) e percorre uma distância aproximada de 3.800 m dentro do Município de Campo Magro. Conflui com o rio Verde sobre rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico (Figura 20) em Campo Largo. Ocorre sobre relevo ondulado, com alta densidade de drenagem e apresenta cinco conjuntos de nascentes.

Quanto ao uso atual do solo, na bacia do rio Verde predominam terrenos essencialmente agrícolas, tendo como principal cultura a do milho. A cobertura florestal está bastante alterada nos poucos remanescentes que restam, incluindo a baixa presença de mata ciliar. Devido ao intenso processo agrícola na micro bacia, é visível processos de erosão e assoreamento na sua hidrografia.

As micro bacias restantes, no total três, apresentam as mesmas características da micro-bacia do rio Cachoeira, ou seja, baixa cobertura florestal, intensa atividade agrícola, ausência significativa de mata ciliar e consequentes processos de erosão e assoreamento.

A micro bacia do rio Mandinga nasce na sede do município de Campo Magro, nas coordenadas UTM 0656.780 e 7.192.340, com 1.160 m de extensão até confluir com o rio Verde, com área de 0,7372 km². O uso do solo atual predominantemente agrícola, com interferência de atividades também urbanas, prédios comerciais, lava-car, com baixa ou nenhuma cobertura florestal, ausência praticamente total da mata ciliar, com processos visíveis de erosão, assoreamento, lixo e despejo de esgoto “*in natura*”.

Ao cruzar a divisa municipal entre Campo Magro e Campo Largo, o rio Verde percorre ainda por alguns quilômetros sobre os metapelitos da Formação Capiu (Figura 20). Neste trecho, o rio Verde sofre forte influência antrópica, sendo a agricultura o principal fator impactante, resultando na supressão da mata ciliar, erosão, assoreamento do rio e despejo de esgoto doméstico “*in natura*”. Em seguida o rio passa a correr sobre as rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico (Proterozóico Inferior) (Figura 20), representado por migmatitos bandados, com paleossoma de gnaisses anfibolíticos, metamáficas e metaultramáficas, neossoma de composição quartzo-feldspática em injeções pegmatíticas, milonitos e blastomilonitos. Neste trecho, o rio Verde sofre as mesmas influências antrópicas descritas no trecho anterior.

O rio Rondinha (Figura 14) nasce no município de Campo Largo, à esquerda do rio Verde, sobre metassedimentos, filitos e metarritmitos da Formação Capiu, percorrendo esta litologia por alguns metros, passando então a correr sobre as rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico (Figura 20), descritas anteriormente, até confluir com o rio Verde. Dentre os principais impactos ambientais sobre esta bacia pode-se destacar a intensa atividade agrícola, considerando-se que este rio nasce e corre em área rural. Portanto, o uso de agrotóxicos, a supressão da mata ciliar, erosão, assoreamento e lançamento de esgoto *in natura* são os principais impactos antrópicos nesta micro-bacia.

Nesta mesma área rural nasce ainda o rio Rincão (Figura 14) também sobre os metassedimentos da Formação Capiu (Figura 20). Este rio possui algumas nascentes sobre as rochas da Formação Guabirotuba (Figura 20), sendo que o leito principal, após deixar a área abrangida pela Formação Capiu passa a correr sobre as rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico (Figura 20) até encontrar o rio Verde. As atividades antrópicas que impactam esta micro-bacia são as mesmas descritas para a bacia do rio Rondinha.

Ainda na margem esquerda do rio Verde e no município de Campo Largo encontra-se o rio Cambuí (Figura 14). O rio Cambuí nasce ao norte do município de Campo Largo, sobre as rochas da Formação Guabirotuba (Figura 20), mais especificamente nas proximidades dos limites de ocorrência dos sistemas aquíferos cristalino e cárstico, atravessando o município no sentido

norte-sul. Após correr sobre as rochas da Formação Guabirotuba, o rio passa sobre rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico até encontrar o rio Verde, com a maioria das nascentes dos seus afluentes sobre as rochas da Formação Guabirotuba (Figura 20). O rio Cambuí nasce em área urbana (área urbana central do município encontra-se na bacia do Rio Cambuí, que passa pelo centro da cidade), porém algumas de suas nascentes ocorrem em área rural. A área desta bacia é de aproximadamente 33 km^2 . Possui nove afluentes na sua margem direita e dez afluentes na sua margem esquerda. A sua área de drenagem na seção da BR 277 tem aproximadamente $3,41 \text{ km}^2$. Nesta seção, o comprimento do talvegue principal possui aproximadamente 25 m e a declividade média é da ordem de 1% (JESUS, 2005).

O rio Cambuí nasce sobre uma região onde predomina o relevo colinoso, com cotas altimétricas superiores a 950 m, possuindo largura média de 3 m e comprimento aproximado de 14 km, desde sua nascente até sua confluência com o rio Verde, estendendo-se desde a área urbana de Campo Largo, constituindo-se por camadas de aproximadamente 20 m de sedimentos argilosos de cor avermelhada, com leitos grosseiros e conglomeráticos, na base (JESUS, 2005). Segundo o autor, esses sedimentos compõe parte da Formação Guabirotuba, a qual é composta predominantemente por argilitos de cor cinza esverdeada quando virgens e verdes ou vermelhas quando mal selecionadas, pouco consolidadas, alterados sem estratificação. A natureza dos seixos é variada, predominando o quartzo, quartzito, migmatitos e granitos. Por apresentarem as melhores características à urbanização, os terrenos sustentados por esta formação constituem a base física da maior parte da área urbana de Curitiba e região (JESUS, 2005).

Jesus (2005) afirma que junto ao Rio Cambuí há uma planície aluvial, com larguras máximas em torno de 500 m, pertencente à época do Holoceno que dissecou a capa de sedimentos pleistocênicos deixando à mostra rochas sotopostas do embasamento cristalino. Os aluviões são terrenos planos, com nível da água superficial que, periodicamente, na época das chuvas, sofrem inundações, as quais podem atingir também as áreas de baixadas ocupadas por moradias, situadas à jusante do rio.

O rio Cambuí nasce sobre dois compartimentos, onde o primeiro compartimento, denominado áreas úmidas, corresponde à planície aluvial, com declividade máxima de 5% e nível da água aflorante durante alguns meses do ano, constituído por sedimentos argilosos e arenosos inconsolidados pertencentes à Formação Guabirotuba. Formam solos com características desfavoráveis para o assentamento de edificações e pavimentos viários, necessitando, em determinadas situações, ser substituídos por solos com melhores características geotécnicas (JESUS, 2005). Possuem granulação muito variável, grosseira até bem fina, e nas fáceis pigmitóides são encontrados cristais de feldspato de até 5 centímetros de comprimento, e agregados de granadas vermelhas de até 2 centímetros de diâmetro.

O segundo compartimento, denominado colinas, é constituído pelos terrenos acima da várzea, com suave declividade, a qual não ultrapassa a 10%. Apresentam-se pouco dissecados, isto é, marcados por poucas linhas de drenagem natural. Apenas três linhas de drenagem se originam desses terrenos, sendo duas situadas nos limites sul e norte (JESUS, 2005).

Jesus (2005) caracteriza os solos das colinas como superficiais argilosos, de coloração vermelha, com espessuras variando entre 1 e 2 m nos pontos mais altos (topos) e solos argilosos orgânicos, de coloração preta, com espessuras de até 80 cm, nos setores mais baixos, próximos à várzea. Os dois tipos de solo são relativamente resistentes à erosão e sob os mesmos encontra-se o horizonte C, também denominado solo saprolítico, o qual possui características minerais da rocha de origem, assim como sedimentos da Formação Guabirotuba. A constituição é dada por argilas de cor variada, intercalada por níveis mais grosseiros (conglomeráticos) ou arcoseanos, rico em feldspatos, cuja alteração produz minerais argilosos.

As atividades antrópicas como lançamento de esgoto doméstico *in natura*, lançamentos provenientes de estação de tratamento de efluentes e resíduos industriais são encontradas na bacia e são responsáveis por comprometer a qualidade das águas superficiais e subterrâneas (JESUS, 2005).

Segundo Jesus (2005), o Rio Cambuí atravessa o perímetro urbano no sentido norte-sul e apresenta à jusante, logo após cruzar a BR 277, seu curso retificado e posteriormente canalizado, ao entrar na sede do município.

Seguindo em direção à foz do rio Cambuí, há a presença de pastagens, comum nesta porção. Na porção oeste da nascente da bacia hidrográfica do rio Cambuí predominava o uso com culturas anuais onde o terreno se torna mais ondulado e com baixa declividade, sendo que, a partir de 1997 foi aprovado o projeto para a construção e implantação da Indústria de Montagem de Veículos Automotores (CHRYSLER DO BRASIL LTDA, hoje TMT – Motoco do Brasil).

Na margem direita do rio Verde destaca-se no município de Campo Largo um rio “sem nome” que nasce e corre, até encontrar o rio Verde sobre as rochas do Complexo Granítico-Gnáissico (Figura 20), sendo que três nascentes à esquerda e três nascentes à direita deste rio nascem sobre as rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico. Quanto ao uso da terra, esta bacia encontra-se em área antropizada – rural, onde predomina a cultura de batata-inglesa, milho, feijão e cebola, além de hortaliças. Além disso problemas de lançamento de esgoto “*in natura*” no leito do rio são comuns.

Ainda na margem direita do rio Verde, mas já no município de Araucária, destacam-se: o Ribeirão Iguaçu (Figura 14), que nasce e corre em área rural, sobre as rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico (Plcgmq) (Figura 20); o Arroio Rondinha (Figura 14), que nasce sobre e percorre as rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico (Plcgmu) (Figura 20), em área rural; e o rio Cristal(Figura 14), o qual nasce e percorre as rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico (Plcgmu) (Figura 20), em área rural.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO RESERVATÓRIO.

Andreoli et al., 2011 caracterizaram o reservatório do rio Verde conforme descrito a seguir:

A barragem do Rio Verde (Figura 21), localizada entre as coordenadas 25°31'30"S, 49°31'30"W foi construída entre os anos de 1974 e 1976 pela Petrobras S.A., buscando atender as necessidades da refinaria Presidente Getúlio Vargas. A região a montante da represa abrange cerca de 165 km² (~68%) da área total da bacia, sendo que aproximadamente 147 km² (~61%)

constituem o território da APA do Rio Verde e 18,4 km² (extremo norte da bacia – 7,6%) estão localizados no Município de Campo Magro, constituindo a UTP de Campo Magro.



FIGURA 21 - Foto aérea do reservatório do rio Verde - área da barragem.
FONTE: Andreoli *et al.*, 2011.

A área do reservatório é de 7,9 km², enquanto o volume médio é de 25.643.732 m³ e o volume do reservatório na cota do vertedouro é de 34.000.000 m³. A largura média do reservatório é de 0,645 km. Os autores supracitados classificam o reservatório como raso, apresentando profundidades inferiores a 8 m em sua maior parte e profundidade máxima de 11 m, com profundidade média de 5,6 km.

O tempo de residência médio da água no reservatório é de 218 dias.

3.4 COLETA E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Foram coletadas amostras de água em quatro pontos distintos da bacia do rio Verde, escolhidos de acordo com a geologia da bacia (Figura 22)

3.4.1 Amostras de Água

Foram coletadas 4 amostras de água de 4 pontos situados sobre diferentes litologias ao longo da Bacia Hidrográfica do rio Verde.

Para cada amostra determinaram-se os seguintes parâmetros: turbidez; cor; condutividade; alcalinidade total (CaCO_3); dureza total (CaCO_3); acidez; CO_2 livre; nitrogênio Kjeldahl total; nitrogênio amoniacal; nitrogênio orgânico; sólidos totais à 103 °C; sólidos dissolvidos totais; sólidos suspensos totais; sílica dissolvida; demanda química de oxigênio (DQO); demanda bioquímica de oxigênio (DBO); oxigênio dissolvido (OD); HCO_3^- ; CO_3^{2-} ; OH^- ; Cl^- ; F^- ; PO_4^{3+} ; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; NO_2^- ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Na^+ ; K^+ ; Fe (total) e Mn^+ . A detecção de concentrações mínimas de alguns parâmetros está limitada pela precisão e acurácia do método analítico aplicado. As concentrações da DQO, DBO, nitrogênio amoniacal, SO_4^{2-} e sólidos suspensos totais apresentaram-se abaixo do limite de detecção expresso em mg.L^{-1} (nitrogênio amoniacal: $\text{LD} < 0,01$; sólidos suspensos totais: $\text{LD} < 0,5$; DQO e DBO: $\text{LD} < 4$; SO_4^{2-} : $\text{LD} < 1,0$), nas análises das amostras dos pontos 1, 2, 3 e 4. Além disso, no resultado da análise do ponto 1 as concentrações do PO_4^{3+} e do Manganês⁺ apresentaram-se abaixo do limite de detecção (PO_4^{3+} : $\text{LD} < 0,03$; Manganês⁺: $\text{LD} < 0,01$). Para a classificação hidroquímica atribuiu-se a estes parâmetros o valor correspondente à metade do valor de detecção, conforme recomendam DEMAYO e STEEL (1996).

As amostras de águas superficiais foram coletadas em frascos novos de polietileno com capacidade para 1 litro, fornecidos pelo Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas – LPH. No momento da coleta, mediu-se a

temperatura da água, utilizando-se um termômetro digital modelo PT 150 – Summit. Os frascos com água foram imediatamente acondicionados em caixa isotérmica com gelo. Os frascos foram cheios totalmente com as amostras de água de forma a se evitar o fracionamento isotópico, através da evaporação da água dentro do próprio frasco.

Para medir o oxigênio dissolvido (OD), foram coletadas amostras em frascos Winkler, os quais foram totalmente cheios, com o auxílio de um amostrador tipo Kemmerer. No local da coleta foram adicionadas 20 gotas de sulfato manganoso (ManganêsSO₄) e 20 gotas de iodeto-azida alcalina (KI + KOH); após a aplicação destes dois reagentes, os frascos foram tampados e imediatamente armazenados em caixa isotérmica com gelo e encaminhados ao LPH para análise. O sulfato manganoso e o hidróxido de potássio reagem entre si, gerando hidróxido de manganês (Manganês(OH)₂), o qual reage com o oxigênio dissolvido originando um precipitado marrom – óxido básico mangânico. Este procedimento deve ser feito para fixar o oxigênio dissolvido, o que o torna disponível para análise. As reações envolvidas neste procedimento são descritas a seguir:



O método utilizado pelo LPH para a determinação do OD é o método iodométrico de Winkler, modificado pela azida.

Todas as amostras foram acondicionadas imediatamente após a coleta em caixa isotérmica, com gelo, de forma adequada, tomando-se o cuidado para que não ocorressem perdas durante o transporte. A quantidade de gelo foi suficiente para manter as amostras refrigeradas à temperatura em torno de 4 °C.

As amostras foram levadas no mesmo dia da coleta ao LPH onde foi medido o pH das amostras e suas alcalinidade.

O método utilizado pelo LPH para fazer a análise físico-química das amostras de água é o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998).

3.4.2 Amostras de Sedimento

Para a coleta dos sedimentos, realizada nos quatro pontos, na primeira campanha, no ponto central do rio, utilizou-se uma pá plástica e em seguida foram peneirados em uma peneira mesh 80 de modo que só as frações silte e argila fossem aproveitadas. Esperou-se até que o material sedimentasse no fundo do balde e então escoou-se o máximo possível de água. Os sedimentos foram armazenados em sacos plásticos, vedados e identificados. Os sedimentos foram secos à sombra em local arejado. Depois de secos os sedimentos foram encaminhados ao laboratório Acmelabs para análise.

A técnica utilizada para análise do sedimento foi a ICP-MS (Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado) com abertura por água régia. Esta técnica consiste na preparação da amostra com uma solução modificada denominada Água Régia, um líquido altamente corrosivo de coloração amarela composto pela mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico concentrados, geralmente na proporção de 1 para 3, durante uma hora em banho-maria.

De acordo com Montaser e Golightly, (1992) a técnica de ICP-MS baseia-se na separação e posterior contagem de íons formados quando o aerossol, resultante da nebulização de uma solução, atravessa um plasma de argônio. Consiste em uma técnica multielementar e extremamente sensível, sendo a sensibilidade para cada elemento essencialmente uma função de sua primeira energia de ionização. Eletronicamente, através da razão m/z , onde m é a massa do íon e z a sua carga, os íons são separados (MONTASER E GOLIGHTLY, 1992).

De acordo com Montaser e Golightly, (1992) para evitar interferências, sempre que possível procura-se selecionar isótopos do elemento cuja razão m/z não seja sobreposta pela razão do isótopo de algum outro elemento. Assim, quando a formação de íons monovalentes é otimizada, obtém-se, após a detecção, um espectro relativamente simples. Essa otimização é conseguida pelo controle da temperatura do plasma, dependente do potencial da radio - frequência aplicado a ele e pelo controle da temperatura do plasma,

dependente da potência vazão do gás de nebulização (MONTASER E GOLIGHTLY, 1992).

O plasma, que é formado por uma mistura de íons e elétrons mais ou menos equivalentes, se forma quando um fluxo de argônio é submetido a uma descarga elétrica e é mantido por um potencial de rádio - frequência aplicado a mesma região (MONTASER E GOLIGHTLY, 1992). Esse processo libera calor produzindo altas temperaturas (6000 e 10000K). Devido à alta temperatura do plasma, o aerossol é seco e os compostos químicos nele contidos são atomizados, e esses são ionizados pelos íons de argônio presente. Algumas propriedades fazem do argônio um gás muito adequado ao uso em ICP-MS (MONTASER E GOLIGHTLY, 1992) Como o fato do argônio possuir uma série de transições meta - estáveis, boas para a transferência de energia e a primeira energia de ionização bastante alta, cerca de 15 eV. O conjunto dessas propriedades faz seus íons serem capazes de ionizar todos os elementos da tabela periódica, com exceção do flúor. A eficiência de ionização é superior a 90% para maioria dos elementos (MONTASER E GOLIGHTLY, 1992).

Segundo os autores supracitados, os íons formados são coletados e transferidos ao sistema de separação do instrumento. A coleta é feita pela passagem dos íons através do orifício de dois cones, distantes um centímetro um do outro, sendo a região entre eles, a interface, mantida a uma pressão de aproximadamente 1 torr. A temperatura na interface é bastante mais baixa, ficando situada entre 100 e 200 °C. A geometria e o arranjo dos cones, amostrador e *Skimmer* são projetados de forma a descartar uma parte substancial do material vindo do plasma e, assim, evitar a saturação do sistema.

Os autores acima citados afirmam ainda que como a tocha do plasma fica em uma região com pressão ambiente e na interface essa pressão é cerca de 1 torr, essa diferença causa a aceleração das partículas, expansão ultrassônica, aumentando a sua probabilidade de colisão com formação de íons complexos. Esses íons, além de reduzirem a eficiência do processo, podem ser responsáveis por interferências devidas a íons poliatômicos, quando a sua razão m/z é muito próxima ($<0,6u$) a de um elemento a ser determinado. O alinhamento dos orifícios dos cones aliado à sua geometria reduzem esse efeito, uma vez que promovem o descarte de parte radial e periférica do fluxo

que atravessou o primeiro cone, onde a velocidade atingida e, conseqüentemente, a probabilidade de colisão são maiores. Por outro lado, a expansão ultra-sônica juntamente com a queda na temperatura causam uma espécie de congelamento do equilíbrio iônico, o que permite a seqüência do processo (MONTASER E GOLIGHTLY, 1992).

Os íons que passaram através do orifício do *skimmer* têm energias cinéticas, trajetórias, velocidades e massas diferentes e seu feixe contém fótons e átomos neutros (DEMERS E MONTASER, 1992). Portanto, o feixe deve ser focalizado e os fótons e átomos neutros removidos antes de ser submetido à separação de massas. O feixe focalizado é transferido ao separador ou analisador de massas, que funciona em um vácuo na faixa de 10-5 torr e consiste de barras paralelas, nas quais é aplicado um potencial de rádio-freqüência e, um potencial de corrente contínua (duas a duas) (DEMERS E MONTASER, 1992). Demers e Montaser (1992) afirmam que a variação desses potenciais leva a situação, onde somente íons com uma determinada razão m/z têm uma trajetória homogênea e conseguem atravessar o quadrupolo. De acordo com os autores conjunto dessas situações, que ocorrem em frações de milissegundos, permite uma análise seqüencial eficiente e muito rápida. Cada razão m/z separada atinge o detector, onde é contada sob a forma de pulsos elétricos de curtíssima duração, que são amplificados para produzir o sinal medido, intensidade, para cada elemento de interesse (DEMERS E MONTASER, 1992).

Embora o instrumento ofereça outros modos de medição, os mais empregados para a determinação de concentrações são os modos quantitativo e semiquantitativo, diferenciados pelo procedimento de calibração utilizado.

Os autores supracitados orientam que antes de iniciar qualquer um desses procedimentos, é preciso selecionar os isótopos que serão medidos e fixar os parâmetros, além de estabelecer as condições de operação do plasma. As condições operacionais do plasma devem ser otimizadas de forma a se obter melhor relação entre sinais maiores e menores taxas de formação de óxidos e íons divalentes. Isso é conseguido variando-se a potência da rádio-freqüência aplicada ao plasma, a vazão do argônio de nebulização e a escolha adequada da distância plasma/amostrador. Os parâmetros de medição englobam o tipo de varredura da escala de massa a ser usado, o tempo de

residência em cada pico medido, o número de varreduras por medição, o número de medições por replicatas, o número de pontos medidos por pico, além do tempo de espera para o início da medição. O valor ideal de cada parâmetro é determinado experimentalmente quando a metodologia a ser usada é otimizada (MONTASER E GOLIGHTLY, 1992). Ambos os modos de calibração aceitam a introdução de elementos a serem usados como padrão interno, cuja função é a de corrigir variações nas medidas causadas por flutuações no sistema, ou seja, na nebulização, no plasma, na amostragem na interface do espectrômetro, no analisador de massas e no detector. Esses elementos devem estar presentes na mesma concentração em todas as soluções medidas e suas intensidades são usadas pelos programas do instrumento para a normalização das intensidades dos elementos de interesse, assim minimizando flutuações (MONTASER E GOLIGHTLY, 1992).

De acordo com Montaser e Golightly, (1992) a calibração quantitativa baseia-se em curvas elementares de calibração, de modo geral construídas a partir de quatro soluções de calibração e de um branco. Normalmente, as retas obtidas têm coeficientes de correlação superiores a 0,995. Os resultados obtidos tendem a ser confiáveis, os problemas com a exatidão geralmente são decorrentes da digestão da amostra ou de interferências por íons divalentes e poliatômicos.

A calibração semiquantitativa é baseada na calibração do instrumento feita a partir de uma única solução de calibração. Ela consome muito menos tempo que a anterior e permite a determinação simultânea de quase 80 elementos (MONTASER E GOLIGHTLY, 1992). Neste modo de calibração, as interferências isobáricas, ou seja, as causadas por isótopos de outros elementos com razão m/z muito próxima, são subtraídas automaticamente pelo programa semiquantitativo do instrumento, o mesmo acontecendo com algumas interferências poliatômicas, especialmente as derivadas dos gases da atmosfera (Ar, O, H, N). Os resultados obtidos podem se aproximar ou mesmo se igualar aos obtidos no modo quantitativo, quando a solução de calibração contém um grande número de elementos. Isto porque, o programa semiquantitativo avalia a resposta dos elementos ausentes na solução de calibração por intermédio de interpolações das intensidades medidas de seus elementos vizinhos (MONTASER E GOLIGHTLY, 1992). Quando o elemento

está presente, não há a necessidade da avaliação e o fator de resposta é calculado diretamente a partir da intensidade medida, o que normalmente traz ainda incerteza ao mesmo nível da existente na calibração quantitativa.

Quanto às interferências, aspectos importantes a serem considerados é a diferença grande entre as concentrações do elemento interferente e do analito e à abundância dos isótopos que constituem o íon poliatômico interferente. (MONTASER E GOLIGHTLY, 1992).

3.5 TRATAMENTO DOS DADOS

3.5.1 Hidroquímica

A água é considerada o solvente universal e devido às suas características químicas reage com o meio onde percola incorporando substâncias orgânicas e inorgânicas, assim, em processos exclusivamente naturais.

Segundo Hindi (1999), os cátions Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} são móveis e pouco resistentes aos processos de intemperismo, sendo liberados facilmente para a solução aquosa principalmente por meio dos processos de alteração dos plagioclásios; o potássio possui resistência intermediária ao intemperismo e pode ser originado a partir da alteração da biotita e do K-feldspato; o Al^{3+} e Fe^{3+} são mais resistentes aos processos de intemperismo e, portanto menos móveis, tendendo a permanecer no solo.

As características das águas naturais são influenciadas por diversos parâmetros e processos naturais de origem física, química e biológica e antrópicos, que são responsáveis também pela composição da água (HINDI, 1999).

As características físicas, químicas e biológicas da água estão diretamente relacionadas com o meio natural onde ela se encontra, dessa forma, parâmetros físicos, químicos e biológicos da água podem ser avaliados de forma a identificar impactos antrópicos negativos na água (HINDI, 1999)

3.5.1.1 Parâmetros Monitorados

Hindi (1999), descreve da seguinte forma alguns parâmetros comuns em análises físico-químicas da água:

- Condutividade elétrica (CE) - é a capacidade da água em conduzir corrente elétrica. Esta grandeza é diretamente proporcional ao teor de sólidos dissolvidos sob a forma de íons.
- Cor – a cor da água é resultante da presença de substâncias dissolvidas na água, provenientes da lixiviação de diversos materiais e principalmente de matéria orgânica.
- Dureza – está relacionada à presença de carbonatos, cloretos e sulfatos de cálcio e magnésio. Indica a capacidade da água em consumir sabão e formar incrustações.
- pH - é o potencial hidrogeniônico da água. Varia de acordo com as reações químicas presentes na água e com o equilíbrio dos íons presentes. O pH é essencialmente função do gás carbônico dissolvido e da alcalinidade da água.
- Potencial de oxi-redução (Eh) – caracteriza o ambiente em redutor ou oxidante de acordo com a fugacidade de oxigênio. O Eh controla diversos processos químicos que ocorrem na natureza.
- Sólidos totais dissolvidos (STD) - é a concentração de íons dissolvidos nas águas.
- Turbidez – é uma grandeza decorrente da presença de substâncias em suspensão na água, portanto, está relacionada com o grau de interferência que a água apresenta à passagem de luz.

Cátions Principais

- Cálcio (Ca^{2+}) – o cálcio é um dos responsáveis pela dureza nas águas. É um dos elementos mais abundantes da Terra e amplamente distribuído em

rochas e solos. Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e calcita (CaCO_3), são duas das fontes geológicas deste elemento.

- Magnésio (Mg^{2+}) – juntamente com o cálcio, é um dos responsáveis pela dureza das águas, porém é mais solúvel e mais difícil de precipitar quando comparado ao cálcio. Uma das fontes deste elemento é a biotita [$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$].

- Potássio (K^+) - devido às suas características químicas participa de processos de troca iônica, possui facilidade de adsorção, sendo atraído pelos minerais de argila. Seus sais são utilizados pelos vegetais. Como participa intensamente de reações químicas ambientais, normalmente encontra-se na água em concentrações mais baixas quando comparadas com as de cálcio e de magnésio. Origina-se do intemperismo de feldspatos potássicos como microclínio (KAlSi_3O_8) e o ortoclásio.

- Sódio (Na^+) – assim como o cálcio e o potássio, é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, além disso, os minerais que compõem possuem baixa estabilidade química, possui solubilidade elevada e difícil precipitação dos seus compostos químicos em solução. A albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) é um mineral fonte de sódio.

Ânions Principais

- Cloretos (Cl^-) – os cloretos são solúveis e estáveis em solução e dificilmente formam precipitados. Originam-se de fontes minerais, tais como halita (NaCl) e silvita (KCl).

- Sulfatos (SO_4^{2-}) – originários da oxidação de sulfetos nas rochas e da lixiviação de compostos sulfatados, são sais moderadamente a muito solúveis, exceto sulfatos de estrôncio e de bário.

- Bicarbonatos (HCO_3^-) – precipitam facilmente como bicarbonato de cálcio (CaCO_3), e não sofrem oxidação e nem redução nas águas naturais.

Série Nitrogênio

O nitrogênio apresenta-se no meio aquático nas formas a seguir:

- Nitrogênio orgânico (NO)
- Nitrogênio amoniacal (NH₃)
- Nitrito (NO₂)
- Nitrato (NO₃).

Quando teores acima de 10 mg.L⁻¹ de nitrato são detectados na água pode estar ocorrendo contaminação decorrente de atividades antrópicas.

- Oxigênio dissolvido (OD): o oxigênio dissolvido é utilizado por bactérias aeróbias durante a respiração, sendo consumido durante a decomposição da matéria orgânica, fator que pode gerar redução na concentração do OD do meio.
- Demanda Química de Oxigênio (DQO): é a quantidade de oxigênio necessária consumida pela água durante a oxidação química da matéria orgânica.
- Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅): é a quantidade de oxigênio necessária para que processos biológicos de decomposição da matéria orgânica contida na água possam ocorrer.

3.5.2 Diagramas de Piper

A apresentação gráfica ou numérica para a classificação da água é uma ferramenta útil, pois os gráficos trazem informações geoquímicas do meio agrupando cátions e ânions, que podem ser apresentados em miliequivalentes ou de forma absoluta (HINDI, 1999). Hindi (1999) cita como exemplo, as classificações geoquímicas de Chase Palmer, de Souliné, de Alekine, de Schoeller e de Piper.

Utilizou-se o diagrama de Piper para classificar e comparar diferentes grupos de águas quanto aos cátions e ânions dominantes. O programa Qualigraf, utilizado neste estudo, gera o diagrama de Piper e faz a classificação das amostras segundo esse critério.

A representação gráfica pode evidenciar possíveis relações entre os íons de uma mesma amostra. Uma importante ferramenta é a seleção de uma ou de um grupo de amostras, permitindo evidenciar um determinado alvo em estudo.

Os diagramas trilineares, como também são conhecidos os diagramas de Piper (Piper, 1944; Back, 1966), são construídos plotando as proporções dos cátions principais (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$) e dos ânions principais (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) em dois diagramas triangulares respectivos, e combinando as informações dos dois triângulos em um losango situado entre os mesmos (LUCENA *et al.*, 2004). As proporções são traçadas nos gráficos triangulares e suas escalas, para a proporção das variáveis, correspondem a 100%. Dessa forma os gráficos representam as proporções relativas dos íons principais, mas não suas concentrações absolutas.

A figura 22 mostra um diagrama triangular adaptado para analisar os principais cátions e ânions nas amostras de água.

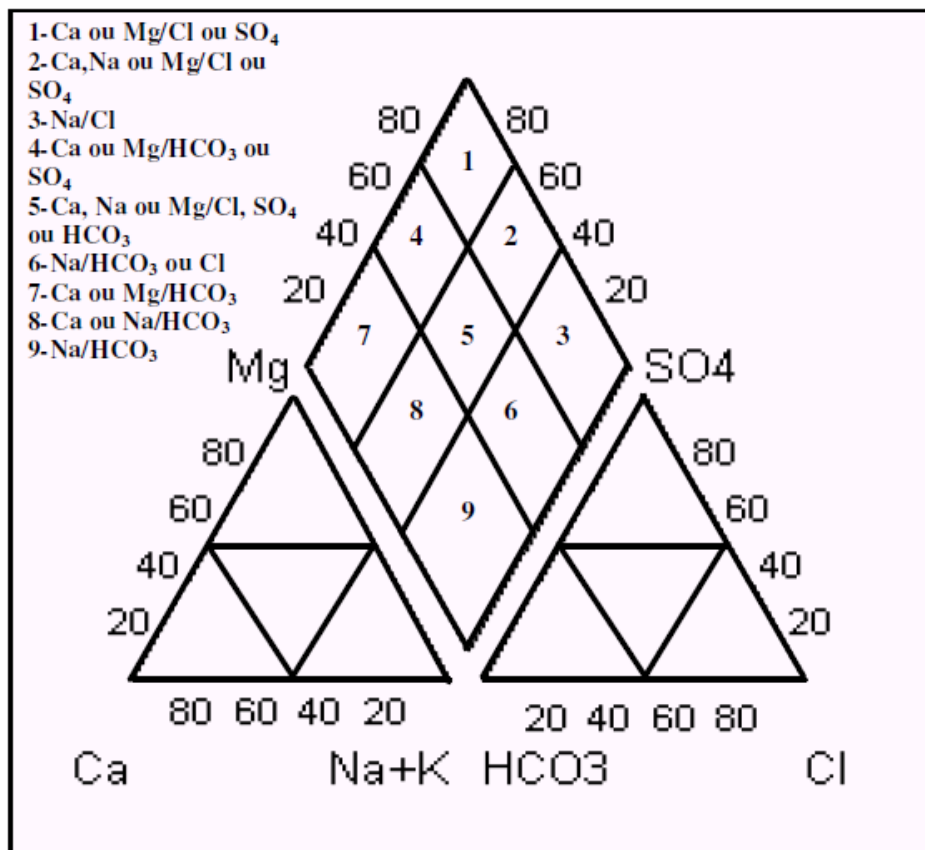


FIGURA 22 - Diagrama de Piper adaptado, usado para classificação da água.

Os valores percentuais dos cátions e aniões são calculados, respectivamente, por meio das seguintes equações, onde as concentrações das espécies iônicas estão expressas em unidade de meq L⁻¹:

$$X(\%) = [C / ([Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])] * 100 \quad (3)$$

$$X(\%) = [A / ([HCO_3^-] + [Cl^-] + [SO_4^{2-}])] * 100 \quad (4)$$

Onde:

C = concentração de Na⁺ + K⁺, Ca²⁺ ou Mg²⁺.

A = concentração de HCO₃⁻, Cl⁻ ou SO₄²⁻

X = distribuição percentual de cada espécie iônica C ou A.

Se algum ânion ou cátion predominar em mais de 50% do conteúdo iônico total, a água é classificada por esta espécie predominante. Se não houver tal predominância, a água será classificada pelos dois mais

abundantes. A classificação também pode ser feita por meio de algum outro íon de menor interesse, quando em concentração alta, entrando este na denominação (MESTRINHO, 2005). Neste estudo foram considerados somente o cátion e ânion dominante para classificação da água.

3.5.3 Diagramas de Equilíbrio

Os diagramas de estabilidade dos minerais são utilizados como uma ferramenta para avaliar e visualizar o intemperismo químico por meio da concentração efetiva (atividade) de alguns íons e sílica na água (NOVAES, 1978).

O equilíbrio entre os minerais presentes nas rochas e as águas naturais à temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm compõe a base dos métodos termodinâmicos. De acordo com Marques (2010), os diagramas de equilíbrio entre minerais, baseados em equações das reações químicas entre minerais primários em solução (água) dando origem à minerais secundários, representam um sistema em equilíbrio. Faure (1998) afirma que os diagramas de equilíbrio determinam as condições ambientais necessárias para os minerais envolvidos coexistirem e assim determinar quais minerais são estáveis e quais são instáveis em um ambiente geoquímico.

Neste estudo, consideram-se os minerais aluminossilicatados já que estes são importantes constituintes presentes na mineralogia das rochas da bacia do rio Verde. Esses minerais possuem complexidade química, sendo compostos normalmente por quatro elementos químicos ou mais e, quando em solução aquosa são dependentes das concentrações destes elementos dissolvidos (FLEET, 1984).

Na construção dos diagramas de equilíbrio deve-se considerar as reações químicas entre os minerais de interesse. Por exemplo, para a construção do diagrama das espécies do cálcio, os minerais que podem estar em equilíbrio com a água são a anortita (mineral primário), gibbsita (mineral secundário desprovido de sílica e cálcio), Ca-montmorilonita (mineral secundário mais enriquecido em sílica e teores mínimos de bases, no caso, o

cálcio) e caulinita (mineral com teor intermediário em sílica, porém com lixiviação total das bases). Os campos de estabilidade dos minerais são formados por linhas que representam as reações de equilíbrio e separam os campos de estabilidade das fases minerais, portanto, utilizam-se equações de reta obtidas a partir das reações entre os minerais envolvidos, baseadas nas constantes de equilíbrio mineral que corresponde ao estado de menor energia livre para a coexistência dos minerais envolvidos (INVERNIZZI, 2001).

Para se construir os diagramas de estabilidade deve-se levar em consideração os valores das atividades dos íons expressos em molaridade. A atividade é calculada pela seguinte equação:

$$a_i = m_i \cdot \gamma_i \quad (5)$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade do elemento e m_i a concentração molar.

Marques (2010), afirma que o coeficiente da atividade atua como um fator de correção no caso de soluções com força iônica alta, ou seja, com concentração iônica $> 10^{-4}$. Ainda de acordo com este autor, a força iônica (Eq. 6) pode ser calculada para uma solução aquosa a partir da seguinte equação:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2 \quad (6)$$

onde m_i é a concentração molar e z_i a carga do i-ésimo íon em solução.

Se a força iônica tiver valor acima de 1, o coeficiente de atividade terá seu comportamento bastante modificado, para valores de I menores que 1, o valor das equações tem pequena variação (MARQUES, 2010).

Segundo Bittencourt (1996), os diagramas de equilíbrio são úteis quando não há disponibilidade de análises que indiquem o alumínio em solução. Dessa forma, resolvendo-se em conjunto as equações de dissolução de dois minerais, isolando-se o alumínio, obtém-se a equação delimitadora dos campos de domínio de cada mineral do par, a qual é traçada em um gráfico x-y. Ainda de acordo com o autor, as coordenadas são o logaritmo da concentração molar do

ácido silícico (H_4SiO_4) dissolvido (eixo x) e o logaritmo da concentração do metal alcalino-terroso ou alcalino correspondente dividida pela concentração hidrogeniônica (eixo y). Após delimitar os campos de domínio de cada mineral do sistema, plota-se no diagrama obtido as coordenadas correspondentes às águas em questão, verificando-se qual o mineral em equilíbrio com cada uma delas (BITTENCOURT, 1996).

Utilizando-se o *software* Excel 2007, construíram-se os diagramas de estabilidade para os seguintes sistemas:

- Sistema $\text{Na}^+\text{-Al-Si-H}_2\text{O}$: (gibbsita, caulinita, pirofilita, paragonita e albita).

No eixo y representa-se o $\log [\text{Na}^+]/[\text{H}^+]$ e no eixo x é representado o $\log[\text{H}_4\text{SiO}_4]$;

- Sistema $\text{Ca-Al-Si-H}_2\text{O}$: (gibbsita, caulinita, Ca-montmorilonita e laumontita). No eixo y é representado o $\log [\text{Ca}^{2+}]/[\text{H}^+]$ e no eixo x é representado o $\log[\text{H}_4\text{SiO}_4]$

- Sistema $\text{K-Al-Si-H}_2\text{O}$: (gibbsita, caulinita, muscovita e microclínio). No eixo y é representado o $\log [\text{K}^+]/[\text{H}^+]$ e no eixo x é representado o $\log[\text{H}_4\text{SiO}_4]$.

As reações consideradas, com as respectivas constantes de dissolução, bem como as equações delimitadoras dos campos de estabilidade dos minerais, são descritas nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

TABELA 2 – REAÇÕES DE SOLUBILIDADE E SUAS RESPECTIVAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO, USADAS NA CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

Substância	Equação de dissolução	logK 25 °C	logK 60 °C
Microclínio	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	0,08	-0,52
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	3,10	1,99
anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	27,06	21,61
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	14,15	10,19
Muscovita	$\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K} + 10\text{H}^+ \leftrightarrow \text{K}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	14,56	10,26
Paragonita	$\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na} + 10\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	18,47	13,59
Margarita	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Ca} + 14\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 4\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	42,17	33,03
Pirofilita	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	1,06	-0,93
Clinocloro	$\text{Si}_3\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 5\text{Mg}^{2+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	68,56	57,32
Caulinita	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	7,43	4,76
Na-montmorilonita	$\text{NaAl}_7\text{Si}_{11}\text{O}_{30}(\text{OH})_6 + 22\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}^+ + 7\text{Al}^{3+} + 11\text{H}_4\text{SiO}_4$	19,06	9,48
K-montmorilonita	$\text{KAl}_7\text{Si}_{11}\text{O}_{30}(\text{OH})_6 + 22\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{K}^+ + 7\text{Al}^{3+} + 11\text{H}_4\text{SiO}_4$	18,32	9,00
Ca-montmorilonia	$\text{CaAl}_{14}\text{Si}_{22}\text{O}_{60}(\text{OH})_2 + 44\text{H}^+ + 16\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 14\text{Al}^{3+} + 22\text{H}_4\text{SiO}_4$	37,10	17,34
Mg-montmorilonita	$\text{MgAl}_{14}\text{Si}_{22}\text{O}_{60}(\text{OH})_2 + 44\text{H}^+ + 16\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 14\text{Al}^{3+} + 22\text{H}_4\text{SiO}_4$	36,60	16,49
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	8,23	6,40
Quartzo	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	- 4,00	- 3,5
Sílica amorfa	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	- 2,71	- 2,44
Calcedônia	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	- 3,73	- 3,26
Fluorita	$\text{CaF}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	- 10,96	- 10,97
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 4,85	- 4,92
Anidrita	$\text{CaSO}_4 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	4,27	- 4,72
Gás carbônico	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	- 18,13	- 18,25
Bicarbonato	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	-10,32	- 10, 15
Ácido carbônico	$\text{H}_2\text{CO}_3^0 \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	16,67	- 16,47
Calcita.	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^{2-}$	1,71	1,21

TABELA 3 - EQUAÇÕES DE CO-EQUILÍBRIO MINERA-MINERAL UTILIZADAS NA CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

Clorita/Mg-montmorilonita	$\log[Mg^{2+}]/[H^+]^2 = 1/34(\log[H_4SiO_4] + 7\log K_{clor} - \log K_{mont})$
Clorita/caulinita	$\log[Mg^{2+}]/[H^+]^2 = 1/5(\log K_{clor} - \log K_{caul} - \log[H_4SiO_4])$
Caulinita/Mg-montmorilonita	$\log[Mg^{2+}]/[H^+]^2 = \log K_{mont} - 7\log K_{caul} - 8\log[H_4SiO_4]$
Caulinita/gibbsita	$\log[H_4SiO_4] = 1/2\log K_{caul} - \log K_{gib}$
Caulinita/pirofilita	$\log[H_4SiO_4] = 1/2(\log K_{pirof} - \log K_{caul})$
Caulinita/margarita	$\log[Ca^{2+}]/[H^+]^2 = \log K_{marg} - 2\log K_{caul} + 2\log[H_4SiO_4]$
Caulinita/anortita	$\log[Ca^{2+}]/[H^+]^2 = \log K_{anort} - \log K_{caul}$
Caulinita/Ca-montmorilonita	$\log[Ca^{2+}]/[H^+]^2 = \log K_{mont} - 7\log K_{caul} - 8\log[H_4SiO_4]$
Caulinita/paragonita	$\log[Na^+]/[H^+] = \log K_{para} - 3/2\log K_{caul}$
Caulinita/muscovita	$\log[K^+]/[H^+] = \log K_{musc} - 3/2\log K_{caul}$
Caulinita/albita	$\log[Na^+]/[H^+] = \log K_{alb} - 1/2\log K_{caul} - 2\log[H_4SiO_4]$
Caulinita/microclínio	$\log[K^+]/[H^+] = \log K_{microc} - 1/2\log K_{caul} - 2\log[H_4SiO_4]$
Margarita/anortita	$\log[Ca^{2+}]/[H^+]^2 = 2\log K_{anort} - \log K_{marg} - 2\log[H_4SiO_4]$
Pirofilita/anortita	$\log[Ca^{2+}]/[H^+]^2 = \log K_{anort} - \log K_{pirof} + 2\log[H_4SiO_4]$
Pirofilita/albita	$\log[Na^+]/[H^+] = \log K_{alb} - 1/2\log K_{pirof} - \log[H_4SiO_4]$
Pirofilita/microclínio	$\log[K^+]/[H^+] = \log K_{microc} - 1/2\log K_{pirof} - \log[H_4SiO_4]$
Laumontita/gibbsita	$\log[Ca^{2+}]/[H^+]^2 = \log K_{laum} - 2\log K_{gib} - 4\log[H_4SiO_4]$
Gibbsita/margarita	$\log[Ca^{2+}]/[H^+]^2 = \log K_{marg} - 4\log K_{gib} - 2\log[H_4SiO_4]$

3.5.4 Software PHREEQCI

O *software* PHREEQCI é uma versão atualizada do *software* PHREEQE (PARKHURST *et al.*, 1995), programado em FORTRAN 77. O PHREEQCI simula reações químicas e processos de transporte de águas naturais e contaminadas (MARQUES, 2010).

De acordo com Marques (2010), este *software* utiliza o equilíbrio químico entre as soluções aquosas com as fases minerais, gases, soluções sólidas e superfícies de sorção.

Ainda segundo o autor supracitado, o algoritmo de transporte 1D envolve os processos de dispersão, difusão, além de muitas opções para meios

porosos. O *software* possui ainda a opção de modelagem inversa, com a qual é possível a identificação de reações para soluções ao longo do fluxo ou no tempo do curso do experimento. Além disso, um grande banco de dados permite a aplicação de reação, transporte e modelagem inversa para quase todas as reações químicas, as quais influenciam na qualidade de águas meteóricas, edáficas, subterrâneas e de superfície.

A especiação para calcular índices de saturação e distribuição de espécies aquosas, os quais são parâmetros utilizados para a avaliação e proximidade do equilíbrio de diversas reações de solubilidade para sistemas aquosos pode ser gerada com o Phreeqcl (MARQUES, 2010).

Marques (2010), afirma ainda que cálculos de equilíbrio mineral para amostras de água são úteis para predição da presença de minerais reativo (minerais que são passíveis de precipitação diretamente da solução, dependendo da saturação de seus componentes, tais como sais complexos em águas saturadas) e estimativa de reatividade mineral. Para tanto, a partir das equações de atividade iônica e força iônica (respectivamente as Equações 5 e 6), é possível calcular o índice de saturação de uma determinada espécie por meio da seguinte equação:

$$SI = \log_{10} (IAP/Ksp) \quad (7)$$

onde SI é o índice de saturação, IAP é o produto da atividade iônica e Ksp é a constante do produto de solubilidade do mineral. Deutsch (1997) caracteriza os índices como índices de desequilíbrio mineral. Para valores de $SI = 0$, tem-se que a fase mineral está em equilíbrio com a solução, logo esta fase está presente na solução; quando $SI < 0$, diz-se que a fase mineral está insaturada em seus componentes na solução, logo, esta fase mineral não existe ou seus componentes estão presentes como outra fase mineral ou estão adsorvidos por alguma superfície de troca; $SI > 0$, quando os componentes de uma fase mineral estão supersaturados em relação a solução, ou seja, a fase mineral tenderá ao equilíbrio com a constante precipitação desta mesma na solução, o que depende da taxa de reação de cada mineral (MARQUES, 2010).

O *software* PHREEQCI usa associações de íons e expressões de Debye-Hückel

$$(-\log \gamma_i = A \cdot z_i \cdot I^{1/2}) \quad (8)$$

onde:

γ_i é o valor do coeficiente de atividade;

z_i é a carga do i-ésimo íon;

A é a constante do solvente que, no caso, é a água e está em função da temperatura e pressão de 1 atm para cálculos em soluções aquosas não-ideais (MARQUES, 2010).

Marques (2010), afirma que este tipo de modelagem é adequada para soluções com baixa força iônica, mas pode ser extrapolada para soluções com alta força iônica (na faixa da água do mar e acima).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

4.1.1 Temperatura

A temperatura é uma característica física da água que está diretamente relacionada com os processos biológicos, com as reações químicas e bioquímicas do ambiente (DERÍSIO, 1992). O aumento da temperatura acelera a velocidade das reações químicas e biológicas, influencia na taxa de transferência de gases, sendo esta inversamente proporcional à solubilidade dos mesmos, desta forma, quanto maior a temperatura da água menor é sua capacidade de reter gases (ATKINS e JONES, 2005).

Nos pontos estudados, a temperatura variou entre 17, 2 °C e 21,6 °C no Ponto 1; 16, 2°C e 22,8 °C no Ponto 2; 19,0 °C e 24,7 °C no Ponto 3 e 18,1 °C e 22,7 °C no Ponto 4 para amostras coletadas na superfície.

4.1.2 Turbidez

Segundo Sperling (1996), a turbidez pode ser descrita como o grau de interferência que a luz sofre ao atravessar a água. Santos (1997), afirma que os sólidos em suspensão, tais como matéria orgânica, argila, silte, organismos microscópicos e outras substâncias de granulação fina são os responsáveis por esta interferência. O aporte despejado na água de partículas de rocha na fração silte e argila é a principal fonte natural da turbidez. Sperling (1996) menciona ainda as fontes antrópicas responsáveis pela turbidez da água e cita a erosão e os despejos sanitários, industriais e de mineração como as principais fontes. A chuva também influencia na turbidez da água, já que os aumentos do nível do rio e da correnteza carregam uma quantidade maior de sedimentos despejados no rio devido à erosão e transporte das partículas responsáveis pela turbidez.

A Tabela 4 mostra os valores de turbidez nas duas campanhas de coleta, para os pontos estudados.

TABELA 4 - VALORES DE TURBIDEZ PARA OS PONTOS ESTUDADOS

Ponto	Turbidez (UT) - 1º	Turbidez (UT) – 2º
1	< 1	5
2	6	30
3	3	9
4	2	8

A primeira campanha ocorreu no final do mês de abril de 2011, período de menor intensidade de chuvas, enquanto a segunda campanha ocorreu no final do mês de fevereiro de 2012, época de chuvas intensas na região. Como foi citado anteriormente, durante o período de chuva há maior material em suspensão o que contribui com o aumento da turbidez.

4.2 Propriedades iônicas

4.2.1 Condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos.

A condutividade elétrica (CE) pode ser definida como a capacidade da água para conduzir eletricidade. A condutividade elétrica aumenta com a temperatura e está diretamente relacionada com os sólidos totais dissolvidos (CUSTODIO e LHAMAS, 1983).

De acordo com CETESB (1993), quando pura a água pode ser considerada um bom isolante elétrico devido à baixa condutividade elétrica. No entanto, as águas naturais recebem quantidades de minerais dissociados em cátions e ânions que a tornam condutora. Dessa forma, quanto maior a quantidade de íons dissociados na água, maior será a condutividade. A Tabela 5 mostra os valores da condutividade elétrica das águas coletadas na área de estudo.

TABELA 5 – VALORES DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PARA OS PONTOS ESTUDADOS.

Ponto	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$ 25 °C) - 1º	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$ 25 °C) - 2º
1	234	244
2	126,8	113,3
3	106	93,8
4	197,1	160,8

Segundo Santos (1997), o peso total por unidade de volume (em mg.L^{-1}) dos minerais constituintes da água correspondem aos sólidos totais dissolvidos (STD). Entre os principais constituintes dos sólidos totais dissolvidos estão os carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfatos, fosfatos e possivelmente nitratos de cálcio, magnésio e potássio, além de pequenas quantidades de ferro e magnésio. De acordo com CETESB (1993), os STD na água podem aumentar devido a despejos de origem antrópica ou diminuir devido à diluição pela água

da chuva. O aumento na concentração de sulfatos, fosfatos e nitratos, pode estar relacionado com atividades agropecuárias.

A tabela 6 mostra os valores para os STD nos pontos estudados no rio Verde.

TABELA 6 – VALORES DE STD NAS ÁGUAS DOS PONTOS AMOSTRADOS

Ponto	STD (mg/L) - 1º	STD (mg/L) - 2º
1	138	145
2	89	82
3	70	62
4	115	111

Os maiores valores de STD encontram-se nos Pontos 1 e 4. O primeiro ponto encontra-se sobre as rochas carbonatadas da Formação Capiru, responsável pelo grande aporte de bicarbonato na água neste ponto (média de 140,26 mg.L⁻¹) e também por receber altas quantidades de despejos antrópicos. As águas do Ponto 4 correm sobre as rochas da Formação Guabirotuba, as quais contêm depósitos carbonáticos (caliches), tais como em cascalhos ou areias cimentados por carbonato de cálcio (CaCO₃), além de conglomerados basais com seixos de composição variada, que podem também influenciar na concentração de STD nas águas. O Ponto 2 é o terceiro com maior concentração de STD, seguido do Ponto 3. O Ponto 2 além de sofrer influência da água proveniente do Ponto 1, rica em bicarbonato, também encontra-se em área rural, onde o índice de erosão é mais elevado e os agrotóxicos utilizados nas culturas são carregados para o rio. No Ponto 3, a concentração de STD é a menor de todos os pontos devido ao fato da baixa influência dos pontos à montante, visto que ocorre a diluição de alguns minerais até atingirem este ponto, bem como pelo fato deste ponto encontrar-se sobre as rochas do complexo Gnáissico-Migmatítico que contribuem com um aporte menor de íons em solução. Além disso, à montante deste ponto encontra-se o reservatório do rio Verde, o qual pode influenciar na concentração dos STD no ponto em questão levando-se em consideração que

o tempo de residência médio da água no reservatório é de 218 dias (~7,3 meses).

4.2.2 Potencial hidrogeniônico.

Segundo Deriso (1992), o pH expressa o equilíbrio entre os íons H^+ e OH^- . Esta grandeza, expressa em moles/L, representa a concentração dos íons H^+ , em escala logarítmica, a qual indica as condições de acidez, alcalinidade ou neutralidade da água. Se o valor do $pH < 7$, a água classifica-se como ácida; se o $pH > 7$, a água classifica-se como alcalina e se $pH = 7$, a água classifica-se como neutra (SPERLING, 1996).

Os valores de pH para as águas do rio Verde e Cambuí são apresentados na Tabela 7.

TABELA 7 – VALORES DE pH PARA AS ÁGUAS DOS PONTOS AMOSTRADOS.

Ponto	pH – 1º campanha	pH – 2º campanha
1	7,54	8,18
2	7,38	7,77
3	7,30	7,59
4	7,71	7,92

Os valores de pH indicam que as água do rio Verde classificam-se como levemente alcalinas. Os pontos 1, 4 e 2 são os que possuem, respectivamente, os maiores valores de pH. Nos pontos 1 e 4 pode-se relacionar estes maiores valores ao carbonato de cálcio presente nas rochas carbonáticas da Formação Capiru (Ponto 1) e nos calixes da Formação Guabirotuba (Ponto 4). O carbonato de cálcio tem características alcalinas, ou seja, é um sal com características básicas que aumenta pH de uma solução aquosa (ATKINS e JONES, 2005). O Ponto 2 recebe influência direta das águas do Ponto 1.

O Ponto 3 é o que apresenta águas mais próximas da neutralidade. Este ponto sofre influência das águas do Ponto 4, que possui o 2º maior valor de

pH.. Deve-se levar em consideração a diluição dos íons à medida que se afastam das rochas fonte, já que com a diluição, as águas dos pontos mais distantes tornam-se menos alcalinas.

Bittencourt *et al.*, (2011), detectaram um aumento no teor de sílica de montante para jusante no reservatório, o qual correlacionaram com a deposição de diatomáceas formandas no lago e precipitadas progressivamente a jusante, no próprio lago. A presença da sílica em solução contribui para a formação do ácido silícico, resultando no decréscimo do pH da água do reservatório, o qual influencia nas características da água no Ponto 3.

4.3 Constituintes iônicos principais

Os íons principais são aqueles que na maioria dos casos, estão presentes nas águas e cuja soma resulta na quase totalidade dos íons dissolvidos na água. Segundo IGM (2005), entre os principais íons estão os cátions de sódio, potássio, cálcio e magnésio e os ânions cloreto, sulfato e bicarbonato.

4.3.1 Cátions

A partir da determinação dos teores dos cátions nas amostras de água do rio Verde e Cambuí, foi possível verificar que há a predominância do cálcio, sendo esse o principal elemento, seguido do magnésio, do sódio e do potássio, respectivamente, nos Pontos 1, 2 e 3.

No Ponto 4 a predominância é do cálcio, seguido do sódio, magnésio e potássio na primeira campanha. Na segunda campanha o cálcio predomina, seguido do sódio, potássio e magnésio. Neste Ponto, pode-se relacionar a segunda maior predominância, que é a do sódio às atividades antrópicas, tais como o despejo de efluentes domésticos, ricos em cloreto de sódio, já que as concentrações do íon cloreto neste ponto foram as maiores.

4.3.1.1 Sódio

As concentrações de sódio no pontos estudados encontram-se na Tabela 8.

TABELA 8 - VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DO ÍON SÓDIO PARA OS PONTOS ESTUDADOS.

Ponto	[Na] – 1º campanha (mg.L ⁻¹)	[Na] – 2º campanha (mg.L ⁻¹)
1	1,60	1,60
2	3,70	3,40
3	4,40	3,70
4	12,70	7,60

Devido ao fato de ser um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e dessa forma, dos minerais fonte, o sódio é um dos elementos mais abundantes nas águas. Segundo Santos (1997), a baixa estabilidade química de tais minerais causa frequentemente uma elevada solubilidade de sódio, que mostra também uma difícil precipitação da maioria dos seus compostos químicos em solução. Custódio e Lhamas (1976), afirmam que o sódio normalmente encontra-se associado ao íon cloreto. Greenberg (1992), encontrou valores para as concentrações de sódio em águas naturais doces entre 1 mg.L⁻¹ e 150 mg.L⁻¹.

Nos pontos analisados o sódio apresentou concentrações maiores no Ponto 4, sendo estas 7,60 mg.L⁻¹ na primeira campanha e 12,70 mg.L⁻¹ na segunda campanha, seguido do Ponto 3, com concentrações de 4,40 mg.L⁻¹ e 3,70 mg.L⁻¹. No Ponto 2 as concentrações foram 3,70 mg.L⁻¹ e 3,40 mg.L⁻¹, enquanto no Ponto 1 a concentração foi de 1,60 mg.L⁻¹ nas duas campanhas.

O sódio está presente em todas as águas naturais e sua concentração varia consideravelmente, dependendo das condições geológicas do local e descarga de efluentes.

A presença de sódio nas águas doces naturais está relacionada principalmente aos lançamentos de efluentes domésticos *in natura* ou efluentes

industriais nos corpos da água (CETESB, 2012). O Ponto 4, localizado no rio Cambuí, em área urbana, foi o que apresentou as maiores concentrações de sódio, reforçando a hipótese de que o sódio provem do lançamento de esgoto doméstico.

4.3.1.2 Potássio

O potássio ocorre em águas naturais em quantidade menores que o sódio devido a sua intensa participação em processos de troca iônica, além da facilidade de ser adsorvido pelos minerais de argila. De acordo com Greenberg (1992) e Santos (1997), o potássio, juntamente com o sódio e com o fósforo, formam sais que são bastante utilizados pelos vegetais, sendo o potássio um dos principais elementos nutritivos utilizados pelas plantas.

A origem do potássio nas águas dos pontos estudados está relacionada com o intemperismo dos feldspatos potássicos e outros minerais como as micas, presentes na composição das rochas da bacia. A baixa concentração em todos os pontos deve-se a alta resistência do potássio ao intemperismo e à rápida absorção deste elemento pelos vegetais.

As concentrações de potássio nos pontos estudados são apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 – CONCENTRAÇÃO DO ÍON K^+ NAS ÁGUAS DOS PONTOS AMOSTRADOS.

Pontos	$[K^+]$ mg/L – 1º campanha	$[K^+]$ mg/L – 2º campanha
1	1,00	1,10
2	1,50	1,70
3	1,90	1,90
4	2,90	2,60

4.3.1.3 Cálcio e Magnésio.

As concentrações de cálcio e magnésio nas águas dos pontos estudados encontram-se nas Tabelas 10 e 11.

TABELA 10 - CONCENTRAÇÕES DO ÍON Ca^{2+} NAS ÁGUAS DOS PONTOS ESTUDADOS.

Pontos	$[\text{Ca}^{2+}]$ mg/L – 1º campanha	$[\text{Ca}^{2+}]$ mg/L – 2º campanha
1	26,96	25,97
2	12,60	13,41
3	8,57	10,25
4	15,47	20,80

TABELA 11 - CONCENTRAÇÕES DO ÍON Mg^{2+} NAS ÁGUAS DOS PONTOS ESTUDADOS.

Pontos	$[\text{Mg}^{2+}]$ mg/L – 1º campanha	$[\text{Mg}^{2+}]$ mg/L – 2º campanha
1	1,00	1,10
2	1,50	1,70
3	1,90	1,90
4	2,90	2,60

Um dos principais íons presentes nas águas naturais são os íons de cálcio. Os sais de cálcio possuem solubilidade moderada a elevada, precipitando normalmente como carbonato de cálcio (CaCO_3), responsável pela dureza da água. Santos (1997), afirma que o bicarbonato de cálcio é mais comum que o carbonato, sendo este último mais raro.

Os plagioclásios perfazem 39% da crosta terrestre, sendo assim a principal fonte de cálcio. O cálcio ocorre nos sedimentos na forma dos minerais calcita (CaCO_3 - trigonal), aragonita (CaCO_3 , ortorrômbico) e dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], em rochas calcárias.

As propriedades do íon magnésio são parecidas com as propriedades do cálcio, no entanto, o magnésio solubiliza mais facilmente, sendo desta forma a sua precipitação mais difícil.

Os minerais olivina, piroxênio, horblenda, e biotitas, são fontes de magnésio em rochas ígneas e metamórficas, enquanto nas rochas sedimentares, as rochas carbonatadas, tais como os dolomitos, são a principal fonte de magnésio.

Na cabeceira do rio Verde, onde se encontra o Ponto 1, as concentrações de cálcio e magnésio são as mais elevadas como era de se esperar já que neste ponto predominam as rochas carbonáticas ricas em cálcio e magnésio. O Ponto 4 é o que apresenta as maiores concentrações de cálcio depois do Ponto 1. Essa elevada concentração de cálcio pode estar relacionada com os horizontes de caliches presentes na Formação Guabirotuba. Seguido deste ponto têm-se o Ponto 2, e então o Ponto 3.

O Ponto 2 apresenta a terceira maior concentração de cálcio provavelmente por sofrer influência das águas ricas em cálcio do Ponto 1. Além disso, há a presença de rochas ultramáficas na região onde se localiza este ponto. Estas rochas são ricas em piroxênios e anfibólios, os quais liberam cálcio durante o intemperismo.

Os gnaisses presentes nos Pontos 2 e 3 apresentam as bandas claras constituídas por quartzo e feldspatos cálcio-sódicos e potássicos. As porções escuras indicam a presença dominante de silicatos contendo teores maiores de ferro e magnésio, além de outros elementos componentes das estruturas dos piroxênios e anfibólios que contém cálcio em sua composição

Na cabeceira do rio Verde (Ponto 1) o cálcio e o magnésio apresentaram comportamentos semelhantes, mostrando altas concentrações. No médio curso do rio, as concentrações mostraram-se menos elevadas, evidenciando que as fontes de cálcio e magnésio são as rochas carbonáticas da Formação Capiru que afloram nas cabeceiras do rio.

Além da influência que o intemperismo das rochas carbonáticas exerce sobre os Pontos 2, deve-se levar em consideração que as bandas escuras dos gnaisses da litologia destes pontos são compostas principalmente por ferro e magnésio, além de outros minerais como piroxênios e anfibólios que contém

magnésio em sua estrutura, sendo o intemperismo destas rochas também responsável pelas concentrações de magnésio neste ponto.

O Ponto 4 foi o que apresentou a menor concentração de magnésio, fortalecendo a teoria de que o intemperismo das rochas carbonáticas e dos gnaisses, influenciam na composição química das águas da bacia do rio Verde. Na Formação Guabirotuba, onde encontra-se este ponto, os níveis calcíticos são comuns e o magnésio em grande parte está fixado na estrutura das argilas montmoriloníticas.

As águas do Ponto 3 são as que apresentam as menores concentrações de cálcio e magnésio. Deve-se levar em consideração neste estudo que o Ponto 3 encontra-se a jusante do reservatório do rio Verde, sendo que a dinâmica geoquímica do reservatório pode influenciar diretamente nas características da água e dos pontos que se encontrem após a barragem, visto que as condições hidrodinâmicas se modificam quando a água entra no reservatório (ESTEVES, 1998). De acordo com Costa *et al.*, (2002) as condições ambientais, tais como pH e temperatura se modificam no reservatório, podendo gerar precipitação de solutos. Além disso, alguns cátions podem ser adsorvidos nos argilominerais e com a sedimentação dessas partículas serem removidos do meio hídrico (COSTA *et al.*, 2002).

Outro fato a ser considerado em relação ao reservatório é que ocorre alteração da temperatura da água devido ao aumento da espessura da lâmina de água (ESTEVES, 1998). Este fator pode influenciar diretamente o equilíbrio químico das espécies em solução.

Os microorganismos existentes no reservatório podem retirar alguns componentes da solução, tais como carbonato e sílica para construir suas carapaças, alterando desta forma as características químicas da água durante sua residência no reservatório (ESTEVES, 1998).

Bittencourt, *et al.*, (2011), afirmam que estando as cabeceiras do rio Verde alimentadas por água com composição diretamente influenciada pela dissolução das rochas carbonáticas e sendo ele o principal contribuinte, o compartimento cárstico da bacia é condicionador fundamental do quimismo das águas nesta área. Os autores supracitados estudaram as características geoquímicas das águas de um do poço tubular na região da bacia, as quais foram classificadas como cálcio-magnesiânica, sendo esta característica comum

das águas do aquífero cárstico paranaense, estabelecido em mármore dolomíticos, rochas em que predominam o cálcio e o magnésio sobre outros macroconstituintes.

Os autores supracitados afirmam ainda que a contribuição individual de cada uma das litologias do Complexo Atuba não é muito evidente devido ao fato de que a variação da composição química entre elas é relativamente pequena. Trata-se de minerais das mesmas famílias com variações menores na proporção dos elementos constituintes e submetidos às mesmas condições de intemperismo (BITTENCOURT *et al*, 2011).

4.3.1.4 Ferro

Os valores das concentrações de ferro para os pontos em estudo encontram-se na Tabela 12.

TABELA 12 - CONCENTRAÇÕES DO ÍON FERRO NAS ÁGUAS DOS PONTOS ESTUDADOS.

Pontos	[Fe] mg/L – 1º campanha	[Fe] mg/L – 2º campanha
1	0,37	0,36
2	0,85	2,07
3	0,30	0,50
4	0,36	0,53

Dos pontos estudados, o que apresentou maior concentração de ferro (0,85 mg.L⁻¹ e 2,07 mg.L⁻¹ nas campanhas 1 e 2, respectivamente) foi o Ponto 2, sendo que está situado sobre as rochas do Complexo Granítico-Gnáissico, cujo intemperismo libera Fe.

Outro fator importante a ser citado é a presença das rochas ultramáficas na região, onde o intemperismo das mesmas também contribui para o maior teor de ferro neste ponto. Dessa forma pode-se relacionar a composição das rochas locais com as maiores concentrações de ferro nas águas deste ponto.

Os teores maiores a montante (Pontos 1 e 2) podem ser entendidos como reflexo da maior densidade dos compostos ferruginosos frutos da erosão da bacia, trazidos pelo próprio Rio Verde e que tendem a precipitar com a perda de competência de transporte no interior do reservatório, refletindo na menor concentração de ferro no Ponto 3.

O intemperismo das rochas gnáissicas próximas ao Ponto 4 pode ser o responsável pela concentração de ferro neste ponto.

4.3.2 Ânions

4.3.2.1 Bicarbonato

Os valores das concentrações de bicarbonato nas águas dos pontos estudados estão descritos na Tabela 13.

TABELA 13 - CONCENTRAÇÕES DO ÍON HCO_3^- NAS ÁGUAS DOS PONTOS ESTUDADOS.

Pontos	$[\text{HCO}_3^-]$ mg/L – 1º campanha	$[\text{HCO}_3^-]$ mg/L – 2º campanha
1	131,96	148,56
2	60,06	63,63
3	42,23	47,82
4	67,57	70,18

Os íons bicarbonato reagem na água para neutralizar os íons de hidrogênio (H^+), sendo desta forma uma medida que mostra a capacidade da água de neutralizar ácidos, dando à água uma característica alcalina. Segundo Sperling (1996), os bicarbonatos e os carbonatos são os principais constituintes da água responsáveis pela condição alcalina, seguidos dos hidróxidos (OH^-)

Como já era esperado, devido à existência das rochas carbonáticas no Ponto 1, dos calixes no Ponto 4 e da influência do Ponto 1 sobre o Ponto 2,

devido à proximidade dos mesmos, as maiores concentrações de bicarbonato encontram-se nos Pontos 1, 4 e 2, respectivamente.

4.3.2.2 Cloreto

A Tabela 14 apresenta os valores das concentrações de cloreto nas águas dos pontos estudados.

TABELA 14 - CONCENTRAÇÕES DO ÍON Cl^- NAS ÁGUAS DOS PONTOS ESTUDADOS.

Pontos	$[\text{Cl}^-]$ mg/L – 1º campanha	$[\text{Cl}^-]$ mg/L – 2º campanha
1	2,31	4,28
2	3,42	3,76
3	6,72	5,10
4	14,21	11,80

Sperling (1996), afirma que a presença de cloreto nas águas naturais é resultado da dissolução de sais como o cloreto de sódio e da lixiviação de minerais ferromagnesianos de rochas ígneas e de rochas evaporíticas. O cloreto, comumente associado ao íon sódio, é um íon bastante solúvel e estável quando em solução e precipita normalmente em casos de supersaturação (SANTOS, 1997).

As maiores concentrações de cloreto foram encontradas no Ponto 4 variando entre 11,80 mg.L^{-1} e 14,21 mg.L^{-1} , seguido do Ponto 3 que apresentou concentrações de 5,10 mg.L^{-1} e 6,72 mg.L^{-1} . O Ponto 1 apresentou concentrações de cloreto de 4,28 mg.L^{-1} e 2,31 mg.L^{-1} e, o Ponto 2 apresentou concentrações de 3,76 mg.L^{-1} e 3,42 mg.L^{-1} .

As elevadas concentrações de cloreto estão relacionadas ao lançamento de esgotos domésticos pelos aglomerados urbanos. Isto é observado nos pontos localizados dentro e nas proximidades dos vilarejos, sendo possível

relacionar a maior concentração de cloreto com a maior concentração de sódio no Ponto 4.

4.3.2.3 Sulfato

Segundo Santos (1997), os sais de sulfato apresentam solubilidade moderada à alta, como a anidrita (CaSO_4), excetuando-se o caso dos sulfatos de estrôncio, a exemplo da celestita (SrSO_4) e dos sulfatos de bário (barita - BaSO_4)

A lixiviação da gipsita [$\text{Ca}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$] e anidrita é responsável pela presença de sulfato nas águas naturais. A oxidação dos sulfetos como a pirita (FeS_2) também produz sulfato. Os processos responsáveis pela transformação dos sulfitos, tiosulfatos e da matéria orgânica no ciclo do enxofre, transformam os sulfitos em sulfatos. Os sulfatos têm origem na oxidação do enxofre presente nas rochas ou pelas descargas industriais (SANTOS, 1997).

A concentração do sulfato nos quatro pontos analisados foi menor que 1 mg/L. Os valores baixos de sulfato nas águas do rio Verde são causados pela restrita presença de sulfetos nas rochas, sejam elas da Formação Capiuru ou do Complexo Atuba e principalmente da Formação Guabirotuba. No caso das rochas sedimentares, a presença de sulfato seria reflexo de ambientes de sedimentação com características oxidantes.

4.4 CLASSIFICAÇÃO DA ÁGUA DO RIO VERDE DE ACORDO COM O DIAGRAMA DE PIPER.

Para classificar as águas do rio Verde, construíram-se diagramas de Piper, utilizando-se Ca^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ e Mg^{2+} e HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} . A Figura 23 ilustra o diagrama de Piper obtido para as águas da bacia em estudo.

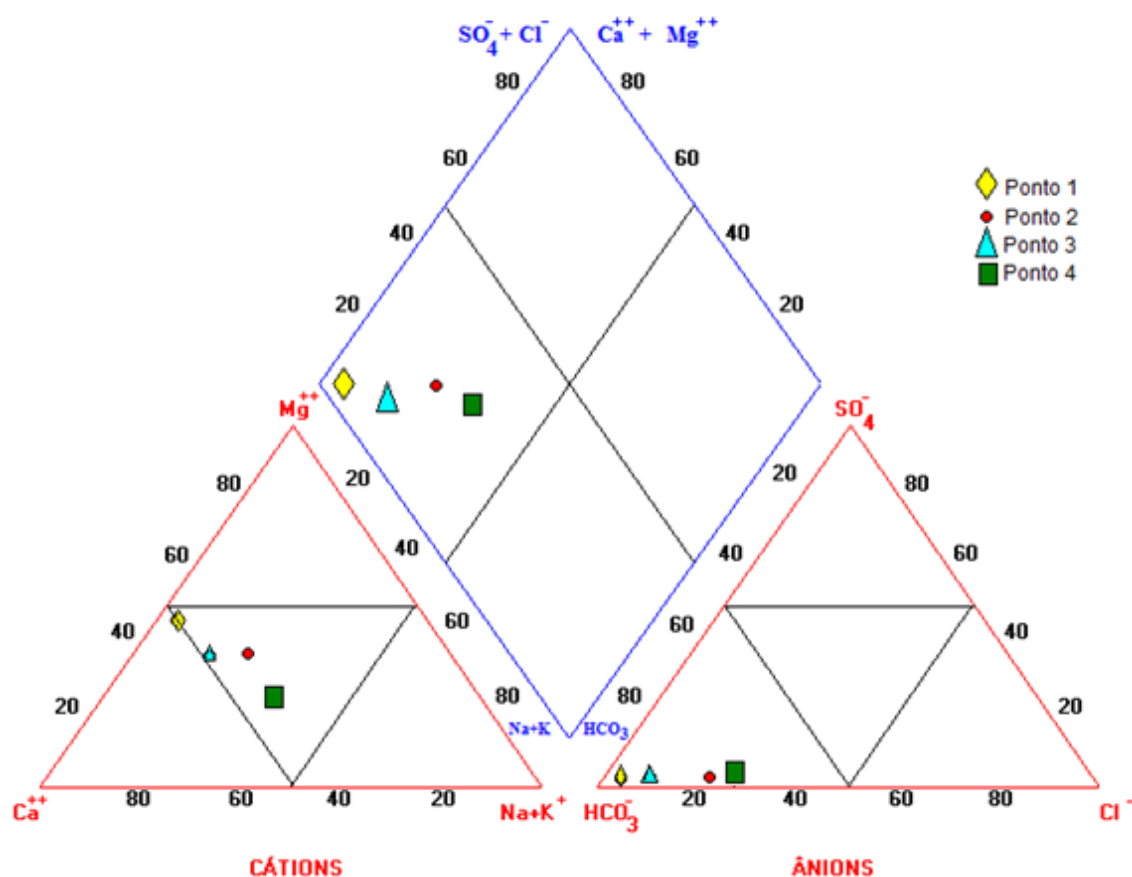


FIGURA 23 - Diagrama de Piper para os pontos estudados na bacia do rio Verde.

A partir da média das concentrações dos íons majoritários foi possível classificar as águas dos pontos estudados.

As águas coletadas nos Pontos 2, 3 e 4 são classificadas como bicarbonatadas mistas (cálcica-magnesianas), enquanto as águas do Ponto 1 encontram-se sobre a linha que divide as águas mistas das águas cálcicas, no entanto, pode-se notar que a maior parte do símbolo que representa o Ponto 1 tende para o campo das águas cálcicas (Figura 23), portanto, pode-se classificar as águas do Ponto 1 como bicarbonatada cálcica.

O diagrama de Piper representado nas figura 23 confirma que o compartimento cárstico é o fator condicionante do quimismo das águas da bacia, já que nos pontos 1, 2 e 3 as águas classificam-se como bicarbonatadas cálcio-magnesianas.

O Ponto 4 encontra-se situado na bacia do rio Cambuí, sobre as rochas da Formação Guabirotuba (Figura 12), onde os níveis calcíticos são comuns e

o magnésio em grande parte está fixado na estrutura das argilas montmoriloníticas, sendo esta litologia a provável responsável pelo caráter mais cálcico-magnesiano da água no referido ponto.

A contribuição das litologias que compõe o Complexo Atuba exerce pouca influência sobre o quimismo das águas da bacia do rio Verde devido ao fato de que a variação da composição química entre as litologias, presentes na bacia do rio Verde é pequena, pois são de minerais das mesmas famílias com variações menores na proporção dos elementos constituintes e submetidos às mesmas condições de intemperismo.

4.6 DIAGRAMAS DE ESTABILIDADE DOS MINERAIS NA BACIA DO RIO VERDE.

Para avaliar o intemperismo e a estabilidade dos minerais das rochas presentes na bacia do Rio Verde foram utilizados os diagramas de equilíbrio. Para o uso destes diagramas, inicialmente foram inseridos os dados das análises citados, além dos valores de pH e temperatura no *software* Phreeqcl. A partir destes valores o *software* imprime os valores do log da atividade das espécies, conforme descrito no item 3.5.4. Os valores necessários para a construção dos diagramas encontram-se nas tabelas 15, 16 e 17.

TABELA 15 – VALORES DAS VARIÁVEIS UTILIZADAS NA CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA A ATIVIDADE DO Ca^{2+}

	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{H}^+]$	$\log[\text{Ca}^{2+}] / \log[\text{H}^+]^2$	H_4SiO_4
P1	-3,224	-7,540	11,856	-3,767
P2	-3,562	-7,380	11,198	-3,387
P3	-3,734	-7,300	10,866	-3,549
P4	-3,498	-7,710	11,922	-3,519

TABELA 16 VALORES DAS VARIÁVEIS UTILIZADAS NA CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA A ATIVIDADE DO Na^+

	$[\text{Na}^+]$	$[\text{H}^+]$	$\log[\text{Na}^+] - \log[\text{H}^+]$	H_4SiO_4
P1	-4,078	-7,540	3,462	-3,767
P2	-3,736	-7,380	3,644	-3,387
P3	-3,671	-7,300	3,629	-3,549
P4	-3,232	-7,710	4,478	-3,519

TABELA 17 –VALORES DAS VARIÁVEIS UTILIZADAS NA CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA A ATIVIDADE DO K^+

	$[\text{K}^+]$	$[\text{H}^+]$	$\log[\text{K}^+] - \log[\text{H}^+]$	H_4SiO_4
P1	-4,495	-7,540	3,045	-3,767
P2	-4,314	-7,380	3,066	-3,387
P3	-4,250	-7,300	3,050	-3,549
P4	-4,070	-7,710	3,640	-3,519

Os diagramas obtidos são mostrados nas figuras 24, 25 e 26:

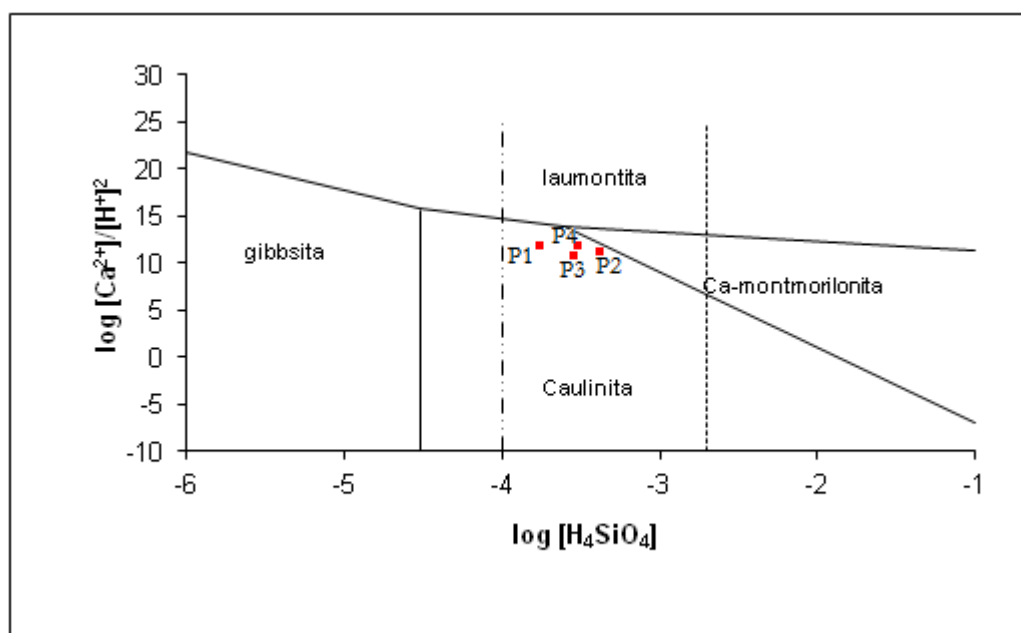


FIGURA 24 - Diagrama de estabilidade em meio aquoso a 25 °C de minerais do sistema Ca-Al-Si-H₂O.

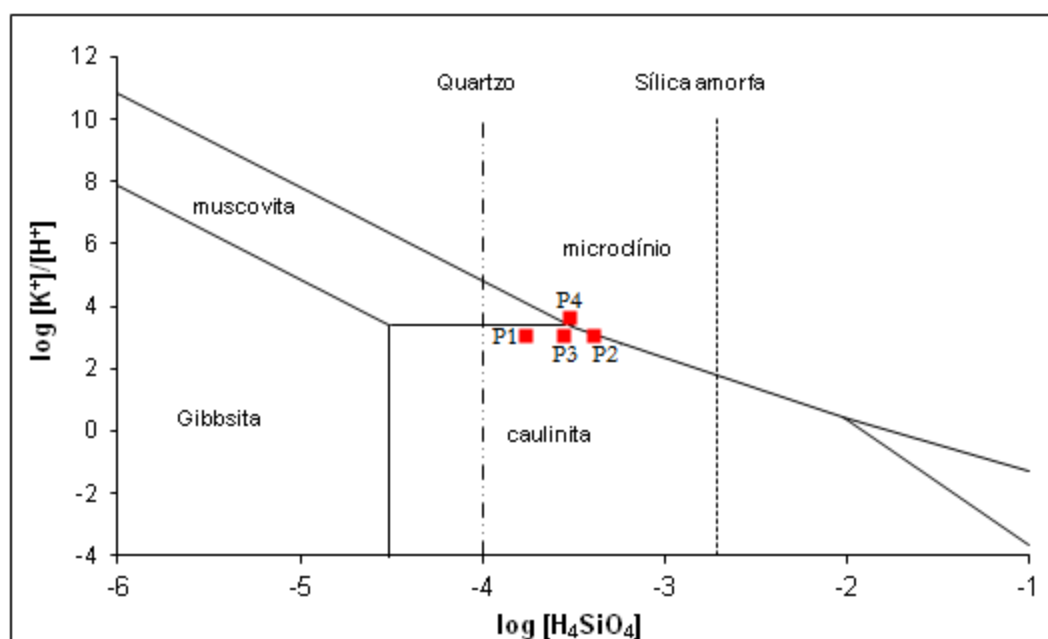


FIGURA 25 - Diagrama de estabilidade em meio aquoso a 25 °C, de minerais do sistema K-Al-Si-H₂O

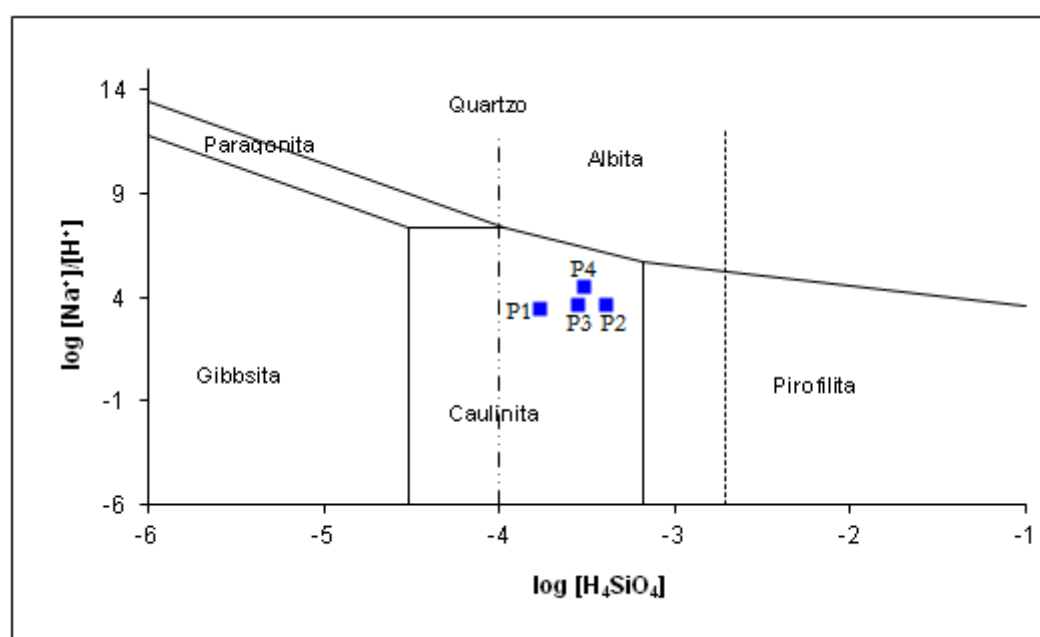


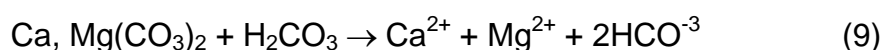
FIGURA 26 - Diagrama de estabilidade em meio aquoso a 25 °C, de minerais do sistema Na-Al-Si-H₂O

As figuras 24, 25 e 26 mostram os diagramas de atividade das águas em decorrência do intemperismo químico dos minerais silicatados, bem como a relação de estabilidade de alguns destes minerais e a gibbsita como função da atividade do Na⁺, Ca²⁺, K⁺, H⁺ e da sílica dissolvida. Observa-se

inicialmente que de modo geral as amostras do rio Verde (P1, P2, P3) caem no campo de estabilidade da caulinita – produto primário do intemperismo químico dos silicatos nesta região, levando à hipótese da existência de condições para o processo de monossilitização, caracterizado pela lixiviação completa das bases (Ca, K, Mg), e lixiviação parcial da sílica, onde parte é evacuada e parte entra na neoformação das argilas com uma camada de sílica e uma de alumina $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

O processo de monossilitização decorre de um grande ataque do CO_2 , dissolvido na água, proveniente do solo e da atmosfera aos minerais primários. Outra consideração é a existência de amostras que estão próximas da região de equilíbrio entre a caulinita e o microclínio. As amostras coletadas nos Pontos 2 e 4 têm comportamento distinto daquelas dos Pontos 1 e 3, pois caem geralmente na linha de estabilidade entre a caulinita e microclínio (feldspato potássico). O microclínio possui em sua composição o potássio, o qual ocorre na estrutura dos feldspatos em posições intersticiais muito resistentes ao intemperismo, e, portanto, a passagem do campo de estabilidade do microclínio para o campo de estabilidade da caulinita se torna mais difícil.

O Ponto 1 encontra-se sobre as rochas carbonatadas, onde a reação química de intemperismo é a dissolução, de acordo com as reações:



Desta forma pode estar ocorrendo a formação da caulinita neste ponto devido a influência de minerais aluminossilicatados provenientes das litologias à montante. Outro fator que deve ser levado em consideração é que as rochas carbonáticas não são puras, ou seja, além do CaCO_3 e CaMgCO_3 , possuem em sua composição outros minerais, que quando intemperizados dão origem a minerais secundários, como a caulinita.

Bittencourt 1996, afirma que a presença de calcita é um fator fundamental no controle dos teores em cálcio. O carbonato não permite que o sistema entre em equilíbrio a baixas temperaturas, fazendo com que a caulinita

seja um aluminossilicato estável; este fato pode ser considerado responsável pelo domínio da caulinita em todos os pontos.

4.3.6 Intemperismo e Solos

De acordo com os resultados dos diagramas de equilíbrio dos minerais, espera-se que na região onde encontram-se os pontos estudados predominem solos que apresentem caulinita em sua composição. No entanto, no Ponto 1, a dissolução das rochas carbonáticas não deveria formar solos cauliníticos, ainda que há estudos que comprovam que os solos presentes sobre a Formação Capiu são solos transportados.

Os estudos da SUDHERSA (2004) apresentam a relação entre as unidades geológicas e solos na bacia do Alto Iguaçu e classifica os solos sobre os metapelitos da Formação Capiu como solos transportados e residuais; já sobre as rochas carbonáticas dessa mesma formação, o autor classifica os solos como solos residuais, fortalecendo a afirmação de que as rochas carbonáticas possuem em sua composição outros minerais além da calcita que dão origem aos solos cauliníticos.

Deve-se ressaltar que o rio Verde nasce sobre metassedimentos da Formação Capiu, os quais incluem metassedimentos siltico-argilosos, incluindo metassiltitos, argilitos, filitos, filitos grafitosos, metarritmitos, ardósias, sericita xistos, quartzo-sericita-xistos (PSacm), cujo intemperismo destas rochas podem influenciar as características químicas das águas do Ponto 1.

O Ponto 2 encontra-se localizado numa região onde ocorre o solo NBd – associação nitossolo bruno distrófico e cambissolo háplico distrófico. Os solos NBd são solos minerais com B textural, não hidromórficos, com elevada saturação por bases; baixa saturação por alumínio e baixa capacidade de troca de cátions.

A mineralogia da fração argila dos solos NBd está representada principalmente pela caulinita, podendo mica ou illita e esmectita encontrarem-se também presentes (ANTONELLO *et al.*, 2002). Este tipo de solo é resultado do intemperismo de rochas metamórficas de alto grau, como gnaisses e

migmatitos, litologia presente no Ponto 2, cujo intemperismo é responsável pela origem do solo NBd neste ponto.

De acordo com Antonello *et al.*(2002), os Cambissolos caracterizam-se pela presença de um horizonte câmbico incipiente Bi constituído de fragmentos de rocha com teores de 4% ou mais de minerais primários facilmente intemperizáveis, pelo menos na areia fina, logicamente dependendo do tipo de rocha. Ocorre caulinita e gibbsita. O material originário é proveniente do intemperismo de migmatitos e gnaisses, presentes no Ponto 2.

O Ponto 3 situa-se na região onde há predominância do latossolo bruno distrófico. Este solo forma-se a partir do intemperismo de gnaisses e migmatitos, rocha presente nesta região e a fração argila é representada pela caulinita, característica que condiz com o resultado encontrado nos diagramas de equilíbrio para este ponto.

Os solos encontrados no Ponto 4 representam uma associação de nitossolo bruno distrófico e cambissolo háplico distrófico no lado direito do rio e latossolo bruno distrófico. Os diagramas de equilíbrio para este ponto mostram que existe quase um equilíbrio entre o microclínio (feldspato potássico) e a caulinita. O intemperismo das rochas da Formação Guabirotuba, de composição variada, resulta nos solos desta região.

4.7 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS

A concentração destes elementos coletados na primeira campanha encontra-se na Tabela 18:

TABELA 18 - ELEMENTOS AVALIADOS NOS SEDIMENTOS.

Elementos	P1	P2	P3	P4
Al (mg/kg)	17.800	12.100	11.700	26.100
Fe (mg/kg)	28.700	53.700	22.200	44.700
Manganês (mg/kg)	319	628	757	1.256
Ca (mg/kg)	19.800	14.100	1.700	4.300
Mg (mg/kg)	11.500	10.700	2.000	7.200
Na (mg/kg)	80	330	50	120
K (mg/kg)	600	1500	1.600	7.000
Cr (mg/kg)	23	455,9	41,7	43,1
Cu (mg/kg)	20,68	60,79	14,81	22,29
Ni (mg/kg)	8,0	87,9	12,2	19,5

Os gráficos mostrados nas Figuras 27 e 28 ilustram a concentração dos elementos majoritários com os valores reais e na escala logarítmica na base 10, respectivamente.

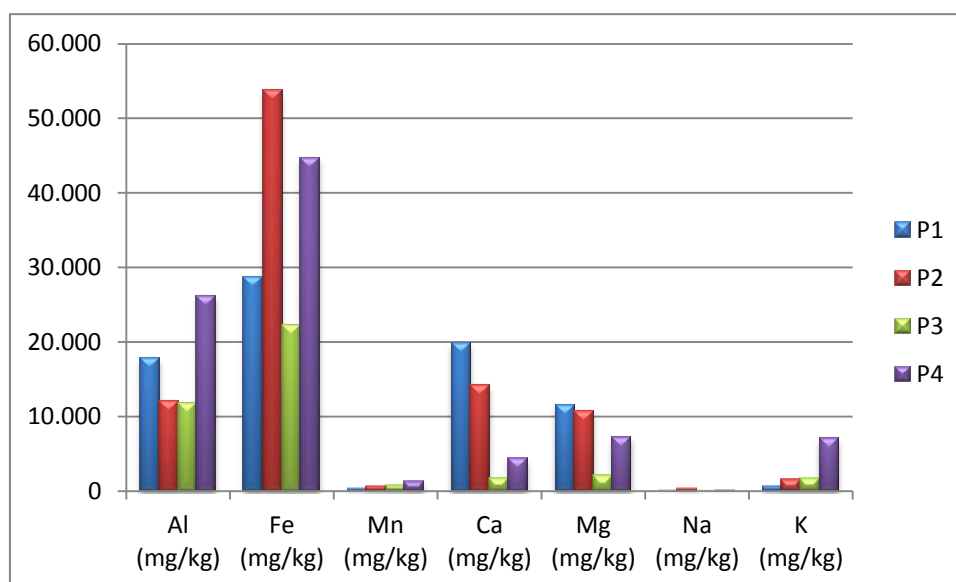


FIGURA 27 - Concentração dos elementos majoritários nos sedimentos dos pontos amostrados.

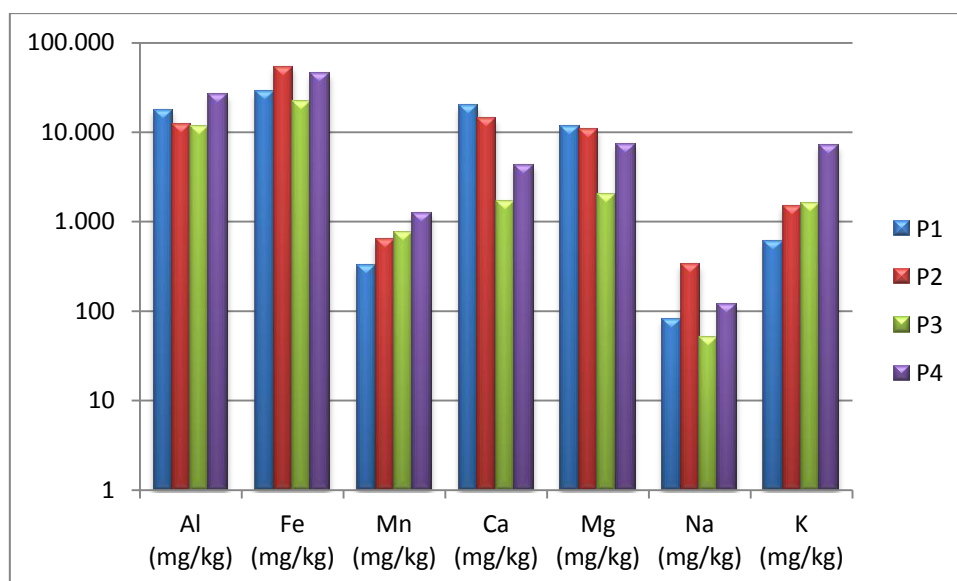


FIGURA 28 - Concentração dos elementos majoritários nos sedimentos dos pontos amostrados em escala logarítmica.

4.7.1 Elementos Majoritários

De acordo com as concentrações dos elementos maiores, expressas em mg/kg, foram agrupados os elementos ferro, alumínio e manganês e, secundariamente, magnésio, cálcio e potássio.

4.7.1.1 Ferro, alumínio e manganês.

Ferro (Fe)

Segundo Wedepohl, 1978, os minerais de rochas que possuem alto teor de ferro são os piroxênios, anfibólios, biotita, magnetita e principalmente olivina.

Os teores de ferro nos sedimentos do rio Verde estão relacionados com o intemperismo das rochas gnáissicas presentes na região, que apresentam em sua composição piroxênios, olivinas e biotita, principais fontes de ferro, pois

são minerais ferromagnesianos e também do intemperismo das rochas sedimentares, onde ferro encontra-se sob a forma de Fe^{3+} , tendo como principais minerais a hematita e goethita.

Bittencourt *et al.*, (2011), encontraram em todas as amostras de sedimentos de seu estudo na bacia e reservatório do rio Verde o oxihidróxido de ferro goethita. Os autores relacionaram o teor de ferro na bacia como resultado da erosão da bacia, carregados pelo próprio rio Verde e que tendem a precipitar.

A maior concentração de Fe (Tabela 18) encontra-se no Ponto 2, com 53.700 mg/kg. O Ponto 2 encontra-se sobre rochas gnáissicas, as quais em suas bandas escuras são constituídas por biotita $(\text{K}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{6-4}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Ti})_{0-2}\text{Si}_{6-5}\text{Al}_{2-3}\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4)$, também conhecida como mica-ferro. Na região SE da bacia, ocorrem rochas ultramáficas na forma de uma grande massa ou na forma de pequenas lentes. As rochas ultramáficas possuem alto teor de ferro e magnésio, portanto, o alto teor de ferro encontrado no ponto 2 pode estar relacionado com a composição das rochas locais. Além disso, dentre as diversas reações biogeoquímicas, uma das mais importantes são as interações que ocorrem entre ferro e manganês e os demais metais e substâncias presentes na coluna d'água.

Segundo Stumm e Morgan (1996) apud Guilherme *et al.*, (2005), próximo à interface água-sedimento, pode ocorrer uma zona anóxica de empobrecimento de O_2 , onde reações de redução e dissolução de óxidos de Fe^{3+} e Mn^{4+} podem liberar metais catiônicos (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) ou aniões (AsO_3^{3-}) que se encontravam adsorvidos a estes óxidos. A dissolução destes óxidos leva também à liberação de Fe^{2+} e Mn^{2+} que, uma vez atingindo a região óxica próxima à superfície, na presença de O_2 , sofrem oxidação e reprecipitação, levando novamente à formação de óxidos de Fe^{3+} e Mn^{4+} . Estes podem adsorver elementos-traço dissolvidos e, eventualmente, sofrerem sedimentação no fundo do sistema aquático, ficando sujeitos a novos ciclos de redução e dissolução.

O Ponto 4, localizado na Formação Guabirotuba, apresenta o segundo maior teor de Fe. A composição mineralógica da fração argila nesta Formação é representada predominantemente pelo grupo das esmectitas (MINEROPAR, 1994). A fórmula geral das esmectitas é

$(1/2\text{Ca},\text{Na})_{0,7}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_4(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$). Os argilominerais do grupo da caulinita assumem uma maior parcela na composição do material, ocorrendo também hematita (Fe_2O_3) e gibsita (FORTIN *et al.*, 1989). O teor elevado de Fe neste ponto pode estar relacionado com o intemperismo das rochas. Muito próximo ao Ponto 4, à montante, encontram-se as rochas gnáissicas do complexo gnáissico-migmatítico, cujo o intemperismo influencia na composição química do sedimentos do Ponto 4.

O Ponto 1, localizado sobre as rochas carbonáticas da Formação Capiuru, é o que apresenta o terceiro maior teor de Fe. Este ponto pode estar sofrendo influência da litologia à montante, que é composta por metassedimentos siltico-argilosos, incluindo metassiltitos, filitos, filitos grafitosos, metarritmitos, ardósias, sericita xistos, quartzo-sericita xistos. O estudo de Biondi e Marczyński, (2004), sobre os filitos do Grupo Açungui revelou serem rochas com sericita ($\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$), caulinita, quartzo e goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), sem esmectitas e cloritas, localmente, com zeólitas sódicas ($\text{Na}_x\{(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y\}z\text{H}_2\text{O}$).

De acordo com os autores supracitados, suas cores de queima, entre creme claro e marrom escuro, são diretamente relacionadas aos teores de Fe_2O_3 . Seus teores médios são, segundo Biondi e Marczyński, (2004): $\text{SiO}_2 = 60,20\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 22,33\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 6,27\%$; $\text{K}_2\text{O} = 3,84\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 1,09\%$; e $\text{TiO}_2 = 0,78\%$. Têm teores de $\text{S} \leq 760$ ppm, $\text{Zr} \leq 187$ ppm, $\text{Nb} \leq 41$ ppm, $\text{Y} \leq 29$ ppm, $\text{As} \leq 18$ ppm, $\text{Pb} \leq 33$ ppm, $\text{Cu} \leq 39$ ppm e $\text{Zn} \leq 47$ ppm. Os metarritmitos apresentam bandas de espessura geralmente milimétrica a centimétrica, com variação composicional. Geralmente tem-se também variação na cor das bandas, principalmente quando as rochas encontram-se alteradas (BIONDI e MARCZYNSKI, 2004). Quando não alteradas estas rochas são tipicamente cinza-esverdeadas. Minerais mais comuns compreendem sericita, quartzo, clorita, estilpnomelano, turmalina, minerais opacos e biotita clástica (BIONDI e MARCZYNSKI, 2004). Sericita e quartzo em geral representam em torno de 80% da rocha.

O Ponto 3, localizado sobre as rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico, é o que apresenta menores teores de Fe. A concentração de ferro neste ponto pode estar relacionada com a composição química das rochas gnáissicas que apresentam em suas bandas escuras altos teores de ferro.

Além disso, à montante do Ponto 3 encontra-se o reservatório, no qual devido à mudança na dinâmica do transporte pela água, pode ocorrer precipitação do ferro originário do intemperismo das rochas à montante ao reservatório, resultando na menor concentração de ferro neste ponto.

- Alumínio (Al)

O segundo elemento maior mais abundante nos pontos estudados é o alumínio.

Os feldspatos, que são os componentes de maior importância quantitativa das rochas, são aluminossilicatos de metais mono e bivalentes. Portanto, são os que contêm a maior parte do alumínio litosférico.

De modo geral, os teores de alumínio refletem a composição mineralógica desta fração que é rica em caulinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$). A anortita (feldspato cálcico) contém quase o dobro da quantidade de alumínio que a albita (feldspato sódico) e os feldspatos potássicos. Consequentemente, os plagioclásicos (feldspato cálcico) das rochas ígneas básicas, contêm mais alumínio que os plagioclásios sódicos e que os feldspatos potássicos das rochas ácidas. Isto explica que o alumínio se concentra nos primeiros produtos do estágio principal da diferenciação magmática, sendo, portanto, mais vulnerável ao intemperismo.

Além dos feldspatos, as micas contêm também alumínio como um dos seus componentes principais. Do ponto de vista geoquímico, a biotita é o membro mais importante do grupo das micas, sendo que a muscovita é menos importante. As variedades distintas de biotita contêm de 10 a 20% de Al_2O_3 . Por sua parte, a muscovita e micas análogas contêm mais alumina, às vezes mais de 30%. A muscovita é o componente essencial quase unicamente nas rochas graníticas e falta por geral nas rochas básicas.

A biotita cristaliza antes da muscovita, pelo qual pode separar-se dos magmas ricos em água numa fase bastante precoce. Portanto, a presença ou ausência de biotita não influi demasiado sobre o conteúdo de alumina nas rochas ígneas, enquanto que se existe muscovita, o conteúdo de alumínio pode aumentar nas rochas cristalizadas até no final do estágio principal de

diferenciação. Sem dúvida, o efeito da muscovita é menos pronunciado que dos feldspatos.

Os piroxênios e anfibólios, em particular augita e hornblenda, que são os termos mais importantes desses grupos minerais, contém alumínio com regularidade. Sem dúvida, seu conteúdo em alumínio é menor ou aproximadamente igual ao da totalidade da rocha.

Durante a meteorização o alumínio se dissolve na forma iônica dos feldspatos e outros silicatos. Em condições normais, estes minerais se dissolvem por completo. O alumínio permanece dissolvido tanto em solução ácida ($\text{pH} < 4$) quanto básica ($\text{pH} > 9$) e o hidróxido de alumínio se precipita em pH's variando entre 5 e 8,5, como é o caso dos pontos estudados que apresentam pH em torno de 7. Também se precipita o hidróxido de alumínio quando a solução se concentra por evaporação. Quando uma solução ácida se torna neutra ou básica (por desprendimento de CO_2 , que é o principal causador da acidez das águas naturais ou por reação com CaCO_3) se precipita hidróxido de alumínio. Como a sílica permanece em solução nessas condições, depósitos de alumínio de grande pureza são formados.

A alumina e sílica também podem reagir entre si formando minerais argilosos cristalinos, e uma pequena parte desses compostos coagular-se formando hidrogéis. Sabe-se que os solos de sílica e alumina, cuja concentração seja aproximadamente de 0,1%, precipitam mutuamente com rapidez. A desintegração das micas por meteorização é, com freqüência, incompleta e se extraem principalmente os metais alcalinos. Dessa forma, a trama Si-O permanece intacta em grande parte e pode converter facilmente em argilas, por reações com as soluções meteorizantes.

Os minerais argilosos são silicatos de alumínio hidratados. Com freqüência, parte do alumínio está substituído por Fe^{3+} e Mg^{2+} por pequenas quantidades de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Dentre os minerais argilosos mais importantes destaca-se a caulinita, argilomineral presente em todos os pontos estudados.

O Ponto 4 é o que apresenta maior teor de alumínio. A Formação Guabirota caracteriza-se por depósitos de areia arcossiana, com cerca de 20 a 40% de feldspatos (MINEROPAR, 2011), possuindo alumínio em sua composição. Sobre a Formação Guabirota, encontra-se a Formação Tinguís

depositada sob condições de semi-aridez (como a Formação Guabirotuba). Nesta formação, destacam-se os sedimentos arcóseos (com alto teor de feldspato, produto da decomposição de granito ou gnaisses em clima árido ou nivosos) e os argilitos de coloração avermelhada.

O Ponto 1 é o segundo com maior teor de alumínio, fato que também pode ser explicado pela presença de feldspatos e plagioclásios na região, à montante deste ponto.

Outro fator que pode explicar o teor de alumínio no Ponto 1 é a presença de dois diques de diabásio, entre os quais o ponto amostrado está localizado.

O Ponto 2 é o que apresenta a terceira maior concentração de alumínio, seguido do Ponto 3. O Ponto 2, além de estar situado sobre o Complexo Granítico-Gnáissico, que possui rochas gnáissicas ricas em biotita nas bandas escuras e quartzo e feldspatos cálcio-sódicos e potássicos, nas bandas claras, encontra-se próximo a um dique de diabásio. O Ponto 3 se encontra sobre o Complexo Gnáissico-Migmatítico, onde as rochas apresentam características mineralógicas semelhantes às rochas do Complexo Granítico-Gnáissico. Novamente, o Ponto 3 apresenta a menor concentração, reforçando a hipótese da influência do reservatório sobre as características químicas da água e sedimentos à jusante.

- Manganês (Manganês)

Ocorre naturalmente em minerais na forma dos íons Mn^{2+} , Mn^{3+} ou Mn^{4+} , sendo o seu estado mais comum o Mn^{2+} (Wedepohl 1978).

Wedepohl (1978), afirma que o manganês é um constituinte significativo das rochas basálticas, ricas em olivinas, piroxênios e anfibólios. No entanto, pequenas quantidades de manganês estão comumente presentes na dolomita e no calcário, substituindo o cálcio. O principal mineral de manganês é a pirolusita (MnO_2). No intemperismo, o manganês forma óxidos de manganês como a pirolusita e outros (Wedepohl 1978).

As concentrações de manganês nos pontos amostrados estão relacionadas aos processos de intemperismo de rochas, como os dolomitos da

Formação Capiçu, gnaisses dos Complexos Graníticos-Gnáissico e Gnáissico-Migmatíticos. As concentrações de manganês, também estão relacionadas com as ocorrências de ferro, sendo que o manganês e o ferro são elementos tanto siderófilos quanto litófilos, e assim os dois ocorrem juntos na natureza.

O teor mais elevado de manganês foi determinado no Ponto 4. Segundo Kormann (2002), o material escuro presente na fratura das argilas da Formação Guabirotuba é manganês. Este mesmo autor identificou o manganês como elemento predominante em algumas de suas amostras analisadas. Cunha (2011), em seu estudo sobre a gênese dos calcretes da Formação Guabirotuba, identificou óxidos e hidróxidos de ferro e manganês preenchendo poros dos calcretes desta formação. Portanto, pode-se atribuir a estas características a alta concentração de manganês neste ponto.

O Ponto 3 apresenta a segunda maior concentração de manganês, estando essa concentração relacionada com o intemperismo das rochas gnáissicas, que apresentam em suas bandas escuras manganês em sua composição. O mesmo ocorre com o Ponto 2, que é o que apresenta a terceira maior concentração de manganês. Além disso, na região onde se encontra o Ponto 2 ocorrem rochas ultramáficas que por meio do intemperismo contribuem para a presença de manganês.

O Ponto 1 é o que apresenta a menor concentração de manganês (319 mg/kg). A presença de manganês neste ponto pode estar relacionada com a presença dos diques de diabásio. O intemperismo dos metapelitos à montante deste ponto também pode estar contribuindo com a concentração de manganês nos sedimentos estudados.

Sampaio *et al.*, (2005), estudaram o comportamento do manganês no ambiente e concluíram o seguinte:

O manganês apresenta semelhanças tanto físicas como químicas com o ferro, a semelhança entre os processos de remoção de ferro e manganês além de explicar a forte correlação que existe entre estes metais, faz com que o manganês também se apresente de maneira abundante em todos os tipos de sedimentos analisados.

O manganês ocorre num conjunto considerável de depósitos de óxidos, óxidos hidratados ou carbonatos. A razão para as altas concentrações e grande representatividade em rochas de diferentes origens, reside no fato do

manganês ter raio iônico semelhante ao magnésio e ao cálcio, podendo substituir ambos na estrutura dos silicatos. O manganês também substitui o ferro ferroso na magnetita. Existe pelo menos 100 minerais que contêm manganês como elemento essencial.

O manganês é, depois do titânio, o elemento mais abundante das rochas ígneas. Durante a meteorização, o manganês se dissolve principalmente na forma de bicarbonato, $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$, e se comporta como o ferro neste aspecto. O sulfato, MnSO_4 , se encontra nas soluções de meteorização em pequenas quantidades. Devido ao fato de o conteúdo de manganês das rochas ígneas ser maior que do ferro, este metal pode ser mais raro que o outro nas soluções de meteorização.

O manganês se dissolve nas águas que contêm CO_2 e sulfatos com mais facilidade que o ferro, e os compostos manganosos são mais estáveis em solução que os ferrosos.

A razão Mn:Fe nas águas carbonatadas é de 5:1, aproximadamente, e nas sulfatadas chega a 1:1. Devido à maior estabilidade do bicarbonato manganoso, o manganês pode concentrar-se com respeito ao ferro nas soluções de meteorização se as condições são favoráveis. A decomposição do carbonato dá origem a compostos de Mn^{4+} . Na zona de meteorização o carbonato se converte diretamente em óxidos e hidróxidos mangânicos. A este respeito, o manganês se comporta como o ferro e a formação dos hidróxidos é um passo importante no ciclo de ambos metais. A regra geral é que, tanto ferro como manganês, se dissolvem a potenciais redox e se precipitam.

O manganês alcança sua máxima solubilidade nas soluções ácidas quando está na forma bivalente. O bicarbonato manganoso é estável em dissolução em condições redutoras, por exemplo, quando existem compostos húmicos. Portanto, os complexos húmicos têm importância para o transporte do manganês. O Mn^{2+} se oxida com facilidade a Mn^{4+} quando as soluções de meteorização entram em contato com o oxigênio atmosférico ou com o oxigênio dissolvido nos lagos, rios ou águas costeiras.

A oxidação pode verificar-se na solução original da meteorização. A princípio, o Mn^{4+} permanece em solução na forma de hidróxido coloidal, estabilizado provavelmente por colóides orgânicos. Em condições favoráveis, o manganês se precipita na forma de $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ou de MnO_2 finamente dividido. A

precipitação é quase quantitativa e se verifica com freqüência nas águas doces.

Também se precipita manganês quando se desprende o dióxido de carbono do bicarbonato por ação de bactérias ou oxidação. As bactérias podem consumir também as substâncias orgânicas que atuam como colóides protetores. Nestes casos, o manganês se precipita como carbonato ou hidróxido. O manganês precipitado pelos processos indicados se deposita quantitativamente nos sedimentos oxidados, com freqüência na forma de concreções, nódulos e placas.

Em condições redutoras, o hidróxido de manganês precipitado pode tornar a dissolver-se. As condições mais favoráveis para a precipitação irreversível do manganês compreende um meio (de potencial redox elevado) e a existência de pequenas quantidades de carbonato de cálcio sólido (pH relativamente alto).

O manganês pode se concentrar em relação ao ferro nos sedimentos de carbonato. Isto ocorre devido à substituição diadócica do cálcio (Ca^{2+}) por Mn^{2+} na calcita, que se verifica com mais facilidade que a do Ca^{2+} pelo Fe^{2+} , pois existe menos diferença entre as dimensões iônicas entre cálcio e manganês.

Quando se dissolve o carbonato de cálcio da argila vermelha, o manganês se concentra em relação ao ferro, o hidróxido férrico permanece em suspensão e pode migrar diferente do manganês que se precipita e se concentra com mais facilidade.

Comparando o comportamento químico do ferro e manganês nos seus distintos graus de oxidação, observa-se que o Mn^{2+} , o mesmo que o Fe^{2+} , não possui propriedades básicas demasiadamente fortes, pois permanece em solução aquosa inclusive na presença de ácidos fracos e diluídos, enquanto o Mn^{3+} e Mn^{4+} , à semelhança do Fe^{3+} , é uma base tão fraca que seus compostos se hidrolisam totalmente, ou em parte, nas águas da superfície terrestre. Em conseqüência, a oxidação do Mn^{2+} produz a precipitação do Mn^{4+} na forma de hidróxido nas soluções aquosas. O ciclo do manganês se parece ao do ferro nos traços essenciais. O manganês como o ferro, se concentra no resíduo dos hidrolisados formado por meteorização laterítica. Ambos os metais se concentram, sobretudo, nos sedimentos oxidados, e faltam quase totalmente por solução e precipitação ou cristalização.

As características e o comportamento deste elemento justificam as altas concentrações nos pontos amostrados.

4.7.1.2 Magnésio, cálcio e potássio.

- Magnésio (Mg)

O magnésio está presente na composição de minerais de vários grupos, tais como óxidos e hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, arseniados, boratos, halóides e outros minerais. Nos sedimentos, além de estar presente nos minerais evaporitos, que é um caso especial, está presente principalmente na dolomita e nos filossilicatos (Wedepohl 1978).

Nos pontos estudados, o magnésio está relacionado com dolomita dos mármorees que afloram na cabeceira da bacia e com a composição dos minerais ferromagnesianos presentes nos gnaisses dos Pontos 2 e 3 e nas rochas ultramáficas aflorantes na região SE da bacia.

O Ponto 1 é o que apresenta a maior concentração de magnésio devido à presença da dolomita das rochas carbonáticas deste ponto.

O Ponto 2 é o que apresenta a segunda maior concentração de magnésio. Este ponto além de sofrer influência do intemperismo das rochas gnáissicas sobre as quais se encontra, que possuem magnésio na composição dos minerais ferromagnesianos das bandas escuras, sofre também influência da decomposição das rochas carbonáticas presentes na cabeceira da bacia.

O Ponto 4 é o que apresenta a terceira maior concentração de magnésio, provavelmente relacionada com os calcretes presentes nesta formação. Nos calcretes da Formação Guabirotuba, a argila detrítica é constituída de grande concentração de magnésio, provavelmente derivado das dissoluções dos argilominerais ricos em Mg (palygorskita) (CUNHA, 2011). Deve-se levar em consideração que a Formação Guabirotuba é constituída por diversos tipos de rochas que também influenciam nas concentrações de magnésio nos sedimentos. Outro fator que deve ser levado em consideração é

que à montante do Ponto 4 predominam rochas gnáissicas ricas em minerais ferromagnesianos em suas bandas escuras.

O Ponto 3 é que apresenta a menor concentração de magnésio no sedimento, sendo influenciado apenas pelas rochas gnáissicas sobre as quais se encontra. Este ponto encontra-se distante das rochas carbonáticas da Formação Capiçu e o magnésio solubiliza facilmente, sendo desta forma a sua precipitação mais difícil, não sendo, portanto, carregado nos sedimentos, deve – se levar em consideração aqui, que o alto tempo de residência da água no reservatório associada a característica de fácil solubilização do magnésio contribui para a menor concentração do magnésio neste ponto.

- Cálcio (Ca)

Segundo Wedepohl (1978), os minerais de cálcio ocorrem na maioria dos casos como silicatos, carbonatos, fosfatos, sulfatos e boratos. O cálcio está presente nos carbonatos, mais comumente na calcita e na dolomita e nos minerais acessórios apatita e fluorita. Encontra-se presente também nos plagioclásios que são considerados a principal fonte de cálcio já que perfazem 39% da crosta terrestre.

Os Pontos 1, 2 e 4 são os que apresentam as maiores concentrações de cálcio nos sedimentos, respectivamente, já que o Ponto 1 encontra-se sobre as rochas carbonáticas, que influenciam também o Ponto 2, o qual encontra-se sobre rochas gnáissicas que possuem em suas bandas claras feldspatos cálcio-sódicos e potássicos, onde o intemperismo dos mesmos contribui para o aporte de cálcio nos sedimentos deste ponto.

A concentração de cálcio no Ponto 4 está relacionada com a presença das areias arcóssicas e caliches na Formação Guabirotuba. O cálcio presente nos sedimentos do Ponto 3 é resultado do intemperismo das rochas gnáissicas, com plagioclásios em sua composição.

- Potássio (K)

Os feldspatos potássicos, micas (muscovitas) leucita e nefelina, são os minerais que contém potássio como principal constituinte (Wedepohl, 1978).

O potássio encontra-se nas rochas na composição dos feldspatos potássicos. Os feldspatos potássicos são bastante resistentes ao intemperismo, além disso, as illitas retem potássio em sua composição impedindo que o potássio se precipite no meio. Estes fatores explicam o baixo teor de potássio nos sedimentos estudados.

Bittencourt *et al.*, (2011) estudaram os sedimentos em diversos pontos da bacia do rio Verde. Em todas as amostras esses autores identificaram como componentes minerais majoritários o argilomineral caulinita e o quartzo. Os autores identificaram também em todas as amostras o hidróxido de alumínio gibbsita e o oxihidróxido de ferro goethita, além de filossilicatos como a clorita e muscovita ou illita. Em três amostras do estudo, os autores mencionam a presença de um argilomineral com relação Si:Al 2:1, provavelmente uma montmorilonita e, em uma amostra detectaram a presença de uma clorita.

Os autores supracitados afirmam que todo o quadro mineralógico indica a prevalência de material detrítico ou gerado durante o intemperismo das rochas da bacia, ou compondo os resistatos, estes últimos presentes nos solos, porém presentes como componentes das rochas originais. O quartzo, a muscovita / illita e provavelmente a clorita estariam presentes nas rochas originais, enquanto a caulinita, a goethita e a gibbsita foram gerados sobretudo nos solos e manto de intemperismo das rochas

De acordo com Bittencourt *et al.*, (2011) os minerais 2:1, expansivos têm sua origem mais provável nas rochas sedimentares da Formação Guabirotuba, podendo também, em menor proporção, provir do intemperismo de bandas biotíticas das rochas gnáissicas. Quanto ao quimismo, os autores atentaram para o aumento gradativo do teor de sílica nos sedimentos, de montante para jusante. Esse comportamento pode estar ligado à deposição de diatomáceas formadas no lago do reservatório e precipitadas progressivamente a jusante.

4.7.1.3. Metais traço.

As figuras 29 e 30 ilustram a distribuição dos elementos traço nos sedimentos dos pontos amostrados.

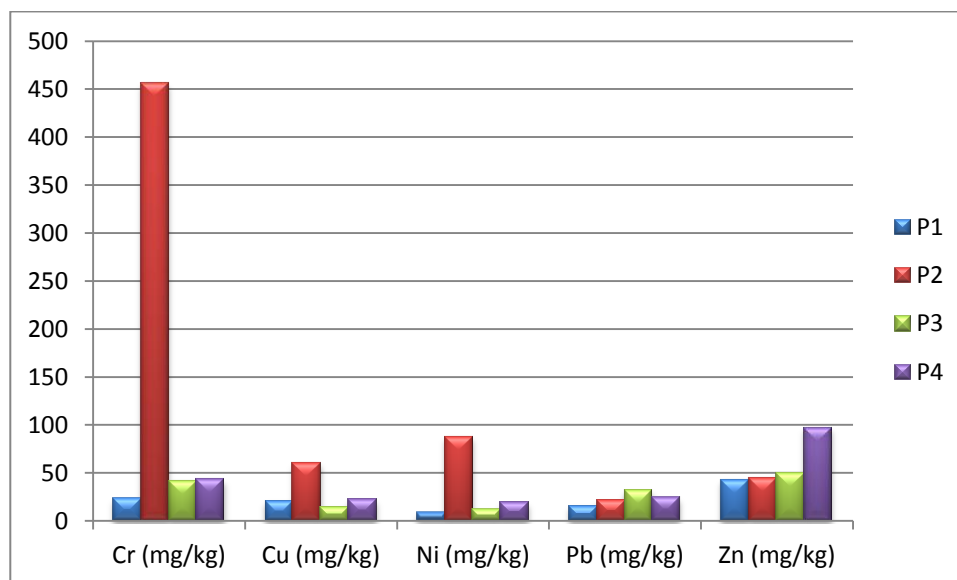


FIGURA 29 - Concentração de elementos traço nos pontos amostrados.

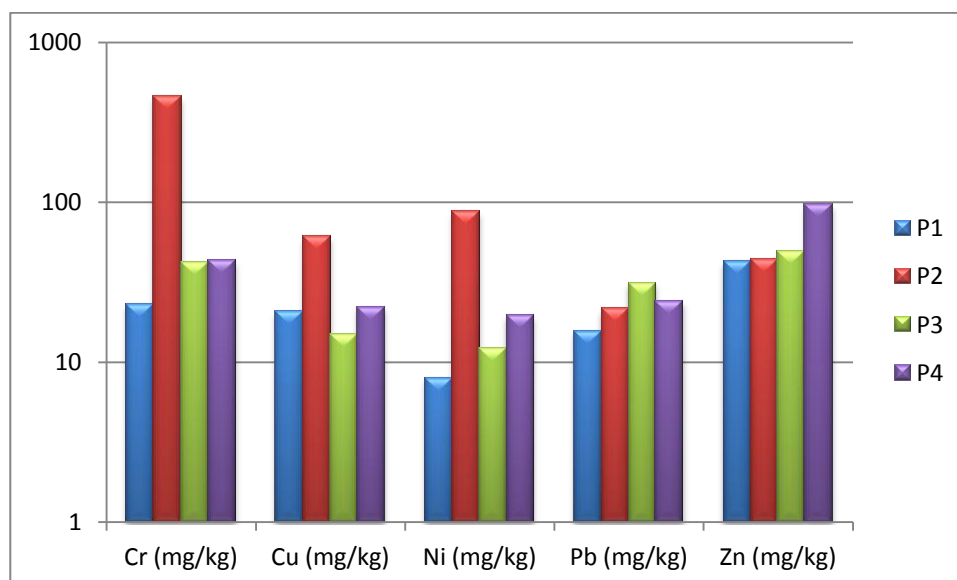


FIGURA 30 - Concentração dos elementos traço nos pontos amostrados em escala logarítmica.

- Cromo (Cr)

Segundo Wedepohl (1978), o cromo se encontra distribuído na crosta terrestre, com abundância similar à do vanádio. O Cr^{3+} é o estado de oxidação predominante em minerais rochosos, ocorrendo em rochas máficas e ultramáficas, sendo as últimas as mais ricas em cromo (WEDEPOHL, 1978). De acordo com Wedepohl (1978), vários minerais contêm o cromo como constituinte majoritário, sendo o mais comum a cromita (FeCr_2O_4), a qual pode estar concentrada em resíduos lateríticos desenvolvidos sobre rochas ultramáficas.

Nas rochas, a presença do cromo se relaciona com os minerais máficos. A abundância média é de 70 ppm nas rochas da crosta, 2.300 ppm nas ultramáficas, 250 ppm nos gabros e 10 ppm nos granitos (MINEROPAR, 2005). As olivinas são geralmente pobres em cromo, mas piroxênios, anfibólios e micas podem ser enriquecidos no elemento. A concentração média de cromo em folhelhos é reportada como sendo de 83 ppm, com valores médios mais baixos (MINEROPAR, 2005)

Cândia *et al.*, (1999) estudaram a interação do cromo com fases silicáticas em processos metamórficos. Os autores afirmam que o cromo é uma fase mineral comum em rochas ultramáficas, seja como fase disseminada, em porcentagem restrita, ou como fase principal, constituindo cromititos.

As rochas ultramáficas estão presentes na bacia em estudo, na região onde se encontra o Ponto 2, sendo, portanto, o intemperismo destas rochas o principal responsável pela alta concentração de cromo neste ponto.

As concentrações de cromo nos outros pontos estudados estão relacionadas com as rochas locais, sendo as bandas escuras dos gnaisses, ricas em minerais máficos do Ponto 3 a provável fonte de cromo neste ponto. O Ponto 4 encontra-se sobre a Formação Guabirotuba, no entanto sofre influência das rochas gnáissicas do Complexo Gnáissico-Migmatítico, situado à montante deste ponto. O Ponto 1 encontra-se entre duas intrusivas básicas, cujo intemperismo pode ser o responsável pela presença de cromo neste ponto.

- Níquel (Ni)

O íon Ni^{2+} tem tamanho intermediário entre o Mg^{2+} e o Fe^{2+} , e, por esse motivo, os substitui durante o fracionamento magmático, sendo particionado entre minerais ferromagnesianos, tais como olivinas (3.000 ppm Ni), ortopiroxênios e espinélios (MINEROPAR, 2005). Segundo MINEROPAR, (2005) por esse motivo é fortemente enriquecido nas rochas ultramáficas (1.400 a 2.000 ppm Ni) comparativamente às ácidas (5 a 15 ppm Ni em granitos). A abundância do níquel nas rochas está geralmente relacionado com magnésio, cromo e cobalto, mas em rochas sulfetadas ocorre associado, na maioria das vezes, com o cobre (WEDEPOHL, 1978).

Tais características do níquel podem explicar a maior concentração deste elemento no Ponto 2, seguido do Ponto 4 e do Ponto 3, os quais encontram-se sobre a influência dos gnaisses. O Ponto 1 é o que contém a menor concentração de níquel a qual pode estar relacionada com a presença das intrusivas básicas presentes neste ponto.

- Zinco (Zn)

Durante os processos magmáticos, o zinco comporta-se como a maioria dos outros metais de transição mostrando compatibilidade com as primeiras etapas do fracionamento. Com isso torna-se enriquecido nas rochas básicas (média de 100 ppm Zn) com relação às ácidas (média de 50 ppm Zn) (MINEROPAR, 2005). É claramente fracionado entre óxidos e silicatos na substituição por Fe^{2+} e Mg^{2+} , já que ambos têm raios iônicos similares ao do Zn^{2+} .

De acordo com MINEROPAR (2005), nas rochas básicas, o principal portador de zinco é a magnetita, enquanto que a biotita é o mais importante nos granitos. Quando os dois minerais coexistem, a biotita geralmente contém mais zinco que o normal. O enriquecimento em zinco dos espinélios cromíferos

tem sido proposto como explicação da abundância do zinco em corpos ultrabásicos diferenciados (MINEROPAR, 2005).

A mobilização do zinco é limitada durante os processos de alteração de baixo grau das rochas vulcânicas, enquanto no metamorfismo de baixo e médio grau ocorrem pequenas perdas, no entanto fácies granulíticas podem se empobrecer em zinco (MINEROPAR, 2005).

De acordo com Wedepohl (1978), a distribuição do zinco nas rochas sedimentares é, em princípio, controlada pela abundância de silicatos ferromagnesianos, magnetita e argilominerais, sendo o zinco facilmente adsorvido a óxidos hidratados de ferro. As rochas carbonatadas (cerca de 50 ppm Zn) e as areias quartzo-feldspáticas (30 - 50 ppm) são geralmente pobres em zinco em comparação com grauvacas (70 - 100 ppm) e folhelhos (50 – 190 ppm) (MINEROPAR, 2005).

Segundo MINEROPAR (2005), em sedimentos de drenagens, o zinco está contido principalmente em silicatos ferromagnesianos e em óxidos detríticos, que se intemperizam muito vagarosamente na maioria dos ambientes; o zinco pode ainda ser mobilizado mais rapidamente pela dissolução dos sulfetos ou contaminantes metálicos em águas de drenagens ácidas. Em certos locais, o zinco é rapidamente sorvido em óxidos secundários, argilominerais e matéria orgânica sob todas as condições ambientais, mas principalmente nas rochas mais ácidas ($\text{pH} < 4,5$) (MINEROPAR, 2005).

O Ponto 4 foi o que apresentou a maior concentração de zinco. Esta concentração pode estar relacionada com os minerais ferromagnesianos do argilito da Formação Guabirota e também com a presença dos gnaisses compostos de minerais ferromagnesianos em suas bandas escuras, do Complexo Gnáissico-Migmatítico muito próximo a este ponto. A presença de tais gnaisses também explica o fato de o Ponto 3 possuir a segunda maior concentração de zinco, seguido do Ponto 2 o qual também encontra-se sobre gnaisses com bandas escuras ricas em minerais ferromagnesianos. Por último o Ponto 1, ao qual pode-se atribuir a concentração de zinco ao intemperismo das intrusivas básicas e das rochas à montante deste ponto.

- Cobre (Cu)

O Ponto 2 é o que apresenta a maior concentração de cobre, seguido do Ponto 4, 1 e 3.

Em solos e sedimentos, o cobre exibe uma grande habilidade à interação química com minerais e componentes orgânicos do solo (MINEROPAR, 2005). Durante os processos magmáticos, o íon Cu^{2+} , com valência baixa, é principalmente concentrado nos diferenciados primários, sendo particionado nos sulfetos e óxidos de acordo com as fugacidades do oxigênio e do enxofre (MINEROPAR, 2005). Os teores médios de cobre em minerais são 115 ppm para as olivinas, 120 ppm para os piroxênios, 78 ppm para os anfibólios, 86 ppm para as biotitas e 62 ppm para os plagioclásios (MINEROPAR, 2005). Segundo Wedepohl (1978), os basaltos e gabros (40 a 60 ppm) e as rochas ultrabásicas (40 ppm) sempre contêm mais cobre que as rochas intermediárias (cerca de 20 ppm) e as graníticas (cerca de 12 ppm).

Tais características deste elemento explicam as concentrações de cobre nos pontos amostrados, já que encontra-se em maiores concentrações nas olivinas, piroxênios, biotitas e plagioclásios, minerais presentes nos gnaisses dos pontos amostrados, apresentando-se em maiores concentrações nas rochas ultramáficas (região do Ponto 2), seguido dos gnaisses (Pontos 2, 3), diabásios (Ponto 1), minerais ferromagnesianos da Formação Guabirotuba e gnaisses que provavelmente influenciam as características do Ponto 4.

- Chumbo (Pb)

O íon chumbo tem raio iônico intermediário entre o potássio e o cálcio e, conseqüentemente, ocorre por substituição nos feldspatos potássicos, micas, e em menor quantidade nos plagioclásios e apatitas. Por este motivo, as rochas ígneas ácidas são mais enriquecidas em chumbo que as básicas. O chumbo é móvel nos estágios finais dos processos magmáticos (MINEROPAR, 2005).

Pode se dispersar durante o metamorfismo de baixo grau (MINEROPAR, 2005), tendo sido esta perda também relatada nos granulitos (MINEROPAR, 2005).

Segundo MINEROPAR (2005), em rochas sedimentares, a distribuição do chumbo é controlada pela presença de minerais detríticos (tais como feldspatos, micas e sulfetos), argilominerais e matéria orgânica. Carbonatos puros (cerca de 5 ppm Pb) e arenitos (cerca de 10 ppm Pb) são caracteristicamente empobrecidos com relação aos folhelhos (cerca de 23 ppm Pb). As rochas sedimentares com teores mais elevados são os folhelhos negros, refletindo a afinidade do chumbo pela matéria orgânica (MINEROPAR, 2005).

As fases principais do Pb nos sedimentos de drenagem são os feldspatos potássicos e as micas e, em menor importância, os plagioclásios e os silicatos ferromagnesianos (MINEROPAR, 2005).

Os feldspatos são os minerais mais abundantes constituintes das rochas ígneas, possuem ampla distribuição e abundância (cerca de 60% da crosta terrestre) (FREITAS E ARGENTIN, 2010). Ainda de acordo com os autores, os feldspatos podem ocorrer em rochas que sofreram metamorfismo, como as rochas constituintes das litologias presentes onde se encontram os Pontos 2 e 3, e também são importantes constituintes de muitos sedimentos e rochas sedimentares, como as presentes nos Pontos 1 e 4. Os feldspatos são os principais constituintes dos gnaisses (Pontos 2 e 3) e xistos, ocorrendo também em rochas geradas por metamorfismo termal, regional e dinâmico. Também estão presentes nos sedimentos arenosos, sob a forma de grãos detríticos e/ou autógenos, e tem importância secundária em sedimentos pelíticos e carbonáticos.

Tais características e forma de distribuição dos feldspatos e a interação do chumbo com estes minerais podem explicar a presença deste elemento nos sedimentos amostrados.

5 CONCLUSÃO

Por meio deste estudo foi possível concluir que a presença dos principais íons nas águas da bacia do rio Verde está diretamente relacionada com o intemperismo das rochas que compõe o substrato da bacia. No entanto, este estudo sugere que a mudança na dinâmica da água ao entrar no reservatório e permanecer no reservatório por um determinado período contribui para a alteração na composição química da água e sedimentos à jusante do reservatório.

O uso do diagrama de Piper para a classificação da água de acordo com os íons majoritários permitiu concluir que as rochas carbonáticas da Formação Capiru controlam o quimismo das águas de toda a bacia do rio Verde, classificando-as como Bicarbonatadas Cálcio-Magnesianas.

Este estudo permitiu avaliar, por meio da composição química da água, o tipo de alteração geoquímica dominante na bacia do rio Verde, o qual resultou na monossilicização, onde parte das bases (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) são lixiviadas e parte combina-se com o alumínio para formar caulinita.

A formação das argilas é fortemente influenciada pelo clima, onde a formação da caulinita é favorecida pelas soluções ácidas, sendo assim, este argilomineral é característico de solos originados em climas úmidos com vegetação abundante, responsável pela acidificação das soluções que percolam o solo, e onde ocorre a remoção dos cátions de forma eficiente. Portanto, pode-se concluir que o clima na bacia do rio Verde na época em que ocorreu o processo de intemperismo e formação de solos era úmido e a vegetação era densa.

A geologia da bacia é representada pelas características litológicas e pelas características químicas dos sedimentos estudados, os quais representam em cada ponto a composição das rochas sobre as quais se encontram. Além disso, não foram observadas alterações químicas nos sedimentos que pudessem indicar ações antrópicas recentes.

A litologia presente em uma bacia hidrográfica, bem como o tipo de alteração geoquímica predominante são duas informações extremamente importantes para a construção civil e para um bom planejamento de uso e

ocupação do solo. A litologia da bacia do rio Verde é constituída predominantemente por rochas metamórficas, ocorrendo também rochas sedimentares e ígneas (intrusivas básicas).

As rochas ígneas, com relação à composição mineralógica normalmente não apresentam grandes problemas para a engenharia civil quando não alteradas. Quando alteradas ou em estágio inicial de alteração, é preciso ter cuidado com os produtos de alteração dos minerais ferromagnesianos, presentes principalmente nas rochas básicas, como é o caso das intrusivas, que podem dar origem à argilominerais expansivos. Em relação à textura as rochas de texturas porfíricas devem ser objeto de atenção (devido à menor resistência dos porfiroblastos) e vesicular (pois as vesículas podem estar preenchidas por minerais plásticos ou expansíveis). Do ponto de vista estrutural (descontinuidades provocadas por esforços sofridos pela rocha) é necessário um bom conhecimento de sua orientação já que as mesmas podem representar superfícies potenciais de instabilidade.

No que diz respeito à mineralogia das rochas metamórficas, verifica-se que parte dos minerais que participam de sua composição (típicos do metamorfismo) é estável apenas nas suas condições de formação e quando submetidos a novas condições físico-químicas se alteram facilmente. Assim, do ponto de vista da engenharia civil, o estudo da mineralogia das rochas metamórficas pode ter dois enfoques distintos: (1) mineralogia das rochas – que quando alteradas podem dar origem a produtos altamente plásticos e de baixa resistência, muitas vezes orientados, o que torna o problema maior ainda; (2) mineralogia dos produtos residuais – como os minerais presentes nas rochas metamórficas são, na maioria das vezes, silicatos de cálcio, sódio e magnésio, sua alteração pode proporcionar a presença no solo de argilominerais expansíveis.

Com relação às estruturas, as rochas metamórficas podem apresentar dois tipos básicos de problemas, como decorrência do fato de exibirem uma orientação dos minerais em superfície: (1) estes planos são planos potenciais de instabilidade mesmo quando a rocha não está alterada; (2) estas superfícies podem se tornar caminhos preferencias de percolação da água podendo gerar grande perda de resistência.

As rochas sedimentares, com relação à estabilidade dos terrenos só representam problema. Um aspecto interessante com relação às rochas sedimentares diz respeito às rochas carbonáticas que quando sujeitas à ação de águas acidificadas dão origem ao relevo cárstico, presente na bacia do rio Verde e cuja instabilidade natural pode vir a comprometer obras situadas na superfície.

Desta forma, devido às características das rochas e do tipo de intemperismo presentes na área de estudada, faz necessário uma análise mais aprofundada da região, para que seja possível um processo de uso e ocupação do solo planejado na bacia do rio Verde.

6 REFERÊNCIAS

ANDREAE, M.O.; TALBOT, R.W.; BERRESHEIM, H.; BEECHER, K. M. Precipitation chemistry in Central Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, 1990, vol. 95, p. 987-999.

ANDREOLI, C.V.; CARNEIRO, C.; GOBBI, E.F.; CUNHA, L.N.C. Eutrofização e a estrutura dos estudos. In: CUNHA, L.N.C.; CARNEIRO, C.; GOBBI, E.F.; ANDREOLI, C.V. **Eutrofização em reservatórios: Gestão Preventiva - Estudo Interdisciplinar na Bacia do Rio Verde, PR**. Curitiba: Editora UFPR, 2011. p 27-38.

ANTONELLO, L.L.; WITTERN, K.P.; CLAESSEN, M.E.C.; BERTOLINO, L.C. Mineralogia e química de algumas unidades de solo do estado do Rio de Janeiro. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**. Rio de Janeiro, 2002. Embrapa Solos. n. 15.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington, 1998.

ARINE, D.R. **Análise de águas de superfície e sedimentos de rios da região de Iperó, SP, por espectrometria de absorção atômica e por ativação neutrônica**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada a Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2005.

BECKER, R.D. **Distribuição dos sedimentos cenozóicos na Região Metropolitana de Curitiba e sua relação com a estrutura geológica e geomorfológica regional**. 237 f. Tese (Doutorado em Geociências).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1982.

BERNER, R. A. *Chemical weathering and its effect on atmospheric CO₂ and climate*. In: WHITE, A. F.; BRANTLEY, S. L. (ed.). *Chemical weathering rates of silicate minerals*. 1st ed. *Reviews in Mineralogy*, **31**: 565–583. 1995.

BERNER, R. A.; LASAGA, A. C. & GARRELS, R. M. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric dioxide carbon over the past 100 million years. **American Journal of Science**, 1983, v. 283, p. 641–683.

BIGARELLA, J. J.; SALAMUNI, R. Caracteres texturais dos sedimentos da Bacia de Curitiba. **Boletim da Universidade Federal do Paraná**, Curitiba, 1962, v. 7, p. 1-164.

BIGARELLA, J. J.; SALAMUNI, R.; AB'SÁBER, A. N. Origem e ambiente de deposição da bacia de Curitiba. **Boletim Paranaense de Geografia**, Curitiba, 1961 n. 4/5, p. 71-81.

BIONDI, J.C.; MARCZYNSKI, E.S. Caracterização física e química dos filitos Açungui (PR) visando sua utilização pela indústria cerâmica. **Cerâmica** 50, 2004, Curitiba, p. 21-32.

BITTENCOURT, A.V.L. Sobre o controle do quimismo de águas termais da bacia do Paraná. **Boletim Paranaense de Geociências**, Curitiba, 1996, n. 44, p. 117-129.

BITTENCOURT, A.V.L.; HINDI, E. C.; ROSA FILHO, E. F. da. Geologia. In: CUNHA, L.N.C.; CARNEIRO, C.; GOBBI, E.F.; ANDREOLLI, C.V. **Eutrofização em reservatórios: Gestão Preventiva - Estudo Interdisciplinar na Bacia do Rio Verde, PR**. Curitiba: Editora UFPR, 2011. p. 89-94.

BURNS, D. A.; HOOPER, R. P.; McDONNELL, J. J.; FREER, J. E.; KENDALL, C.; BEVEN, K. Base cation concentrations in subsurface flow from a forested hillslope: the role of flushing frequency. **Water Resources Research**, 1998. v.34 (12), p. 3535–3544.

CALIANI, J.C.F.; MUÑOZ, F.R.; GALÁN, E. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. **The Science of the Total Environment**, Huelva, 1997, v. 198, p. 181-200.

CÂNDIA, M.A.F.; GASPAR, J.C.; SZABÓ, G.A.J. A interação de cromo-espinélio com fases silicáticas nos processos metamórficos. **Revista Brasileira de Geociências**. Dezembro. 1999. N. 29(4), p. 633-638.

CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R. Caracterização da matéria orgânica sedimentar na Baía de Guanabara através de marcadores moleculares. **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**. 2003. v.26, p. 79-91.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Controle da qualidade da água para consumo humano**. São Paulo, 1993.

CHATELIN, Y.. Les sols fenroliitiques: historique, développment dès connaissances et formetton des concepts atueis, Paris, 1972. **I. Doc. Tech. Orstom**, p. 20-98.

CHESWORTH, W. The parent rock effect in the genesis oi soil. **Geoderma** 1973, v.10, p. 215-225.

CHESWORTH, W. Weathering stage of the commcn igneous rocks, index. minerals and mineral assemblages at the surface of the earth. *Journal. Of Soil Science*, 1977, v. 28(3) p. 490-497.

CHESWORTH, W.; DEJOU, J.; LARROQUE, P. The weathering of besolt and relative mobilities of the major elements at Beibex, France. **Geochimica. Cosmochimica. Adda**, France, 1981, v. 45, p.1235-1243.

CHESWORTH, W.; KIMPE, C. de; MACIAS-VASQUEZ, F.; CANTAGREL, J.M.; LARROQUE, P.; GARCIA PAZ, C. & GARCIA RODEJA, E. 1983. Importance de La fersialitisation sur les basaites miocenes du Massif Central. Principals caracteristiques de cette pedogénese., 1983. **Sei. Geology**, v. 3, p. 73-53.

CHRISTOFOLETTI, A.. **Geomorfologia**. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda e EDUSP, 1974.

CORRÊA, M. L. T.; MELLO, J. W. V.; RIBEIRO, A. C.; COSTA, L. M. Métodos de análises de sulfetos em amostras de rochas e sedimentos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, vol. 26, núm. 1, 2002, pp. 103-115

CPRM. <http://www.cprm.gov.br/> Acessado em 12/11/2010.

CUNHA, P.V.C. **Gênese de calcretes da Formação Guabirotuba, Bacia de Curitiba, Paraná**. 85 f.Dissertação (Mestrado em Geologia)- Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CUNHA, L.N.C.; CARNEIRO, C.; GOBBI, E.F.; ANDREOLLI, C.V. **Eutrofização em reservatórios: Gestão Preventiva - Estudo Interdisciplinar na Bacia do Rio Verde, PR**. Curitiba: Editora UFPR, 2011.

CURTIS, C. D. Stability of minerals in surface weathering reactions: a general thermochemical approach. **Earth Surface Processes**, 1976, v.1, p. 63–70.

CUSTÓDIO, E.; LLAMAS, M.R. **Hidrologia Subterrânea**. Barcelona: Ediciones Omega, 1983.

DALAI, T. K.; KRISHNASWAMI, S. & SARIN, M. M. Major ion chemistry in the headwaters of the Yamuna river system: chemical weathering, its temperature dependence and CO₂ consumption in the Himalaya. **Geochimica et Cosmochimica. Acta**, Oxford, 2002, v. 66, p. 3397–3416.

DALTO, S.A.F.; ALMEIDA, F.; GOLDSTEIN, N. Aspectos Socioeconômicos da bacia. In: CUNHA, L.N.C.; CARNEIRO, C.; GOBBI, E.F.; ANDREOLLI, C.V. **Eutrofização em reservatórios: Gestão Preventiva - Estudo Interdisciplinar na Bacia do Rio Verde, PR**. Curitiba: Editora UFPR, 2011. P. 355-367.

DEJOU, J.; CHESWORTH, W. & LARROQUE, P. Données nouvelles sur revolution superficielle fersialitique subie par les basaltes parliens du Bassin d'Aurillac (Central, France). Cas du profil de Saint Etienne de Cariab et consideration paleoclimatiques. **Pédologie**, 1962, v. 1, p. 67-83.

DEMAYO, A.; STEEL, A. Data handling and presentation. In: D. CHAPMAN. **Water Quality Assessments. A Guide to the Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring**. London: Published on behalf of UNESCO, WHO and UNEP by Chapman & Hall, 1996. p. 511-612.

DEMERS, D.; MONTASER, A. Analytical Application of the Inductively Coupled Plasma as an Atomization Cell for Atomic Fluorescence Spectrometry. IN: MONTASER, A.; GOLIGHTLY, W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. Ed Wiley-VCH, New York, 2nd Edition, 1992, pages 519-550.

DERISIO J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. São Paulo: CESTEB, 1992.

DEUTSCH, W.J. **Groundwater Geochemistry – Fundamentals and application to contamination**. USA: CRC Press LLC, 1997, 221 p.

DIAS, J. C., LIMA, W. N. Comparação de métodos para determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. **Revista científica da UFPA**, Belém, 2004, v.4, p. 1-16.

DOETZER, B.H.W.; BERTHOL, O.; ZAVELINSKI, C. Pedologia. In: CUNHA, L.N.C.; CARNEIRO, C.; GOBBI, E.F.; ANDREOLLI, C.V. **Eutrofização em reservatórios: Gestão Preventiva - Estudo Interdisciplinar na Bacia do Rio Verde, PR**. Curitiba: Editora UFPR, 2011.p. 95-112.

DUNNE, T. Rates of chemical denudation of silicate rocks in tropical catchments. *Nature*, **274** (20): 244–246. 1978.

DUNNE, T.; LEOPOLD, L. B. **Water in environmental planning**. New York: W. H. Freeman and Company, 1978. 818 p.

FARIA, M.M.; SANCHEZ, B.A. Geochemistry and mineralogy of recent sediments of Guanabara Bay (NE sector) and its major rivers. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. Rio de Janeiro, 2001, v. 73(1), p. 121-133.

FAURE, G. **Principles and Applications of Geochemistry: a comprehensive text book for geology students**. 2nd ed. New York: MacMillan 1998.

FIORI, A. P.. Tectônica e estratigrafia do Grupo Açungui- PR. **Boletim do Instituto de Geociências-USP: Série Científica**, São Paulo, 1992, v. 23,. p. 55-74.

FELIPE, R. S. A erodibilidade da Formação Guabirotuba. In: **Mesa Redonda Características Geotécnicas da Formação Guabirotuba**, 1999, Curitiba: **Anais** Curitiba: ABMS/UFPR, 1999. p. 53-63.

FELIPE, R.S. **Características geológico-geotécnicas na Formação Guabirotuba. Erosão – movimentos gravitacionais de massa**. Curitiba: Mineropar, 2011.

FIORI, A. P.; GASPAR, L. A. Considerações sobre a estratigrafia do Grupo Açungui (Proterozóico Superior), Paraná, sul do Brasil. **Boletim do Instituto de Geociências-USP, Séries Científicas**, Curitiba, 1993. v. 24, p. 1-19.

FLEET, M.E., 1984. **Short course in environmental geochemistry** London: Mineralogical Association of Canada, 306 p.

FONTANAUD, A.. Les facies d'alteration supergène des roches ultrabasiqes. Etude de deux massifs de Lherzoiite (Pyrenees, France). 103 f. These doctorat 3 eme Cycle. Université. Poitiers, 1982.

FORTI, M. C.; MOREIRA-NORDEMANN, L. M. Rainwater and throughfall chemistry in a "Terra Firme" Rain Forest: Central Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, 1991, v. 96, p. 415-421.

FORTIN, P.; TRESCASES, J. J.; MELF, A. J.; SCHMITT, J. M. & THIRY, M. Rare earth elements (REE) accumulations in the Curitiba Basin (Brazil). In: **International Geochemical Exploration Symposium**, Rio de Janeiro, 1989. Anais. s.L:s.n 1989. p. 66-68.

FREITAS, J.; ARGENTIN, P.M. **K-Feldspatos**. 20f. Trabalho Acadêmico(Mineralogia) – Instituto de Geociências Unicamp. Campinas, 2010. Disponível em: < www.ige.unicamp.br/site/aulas/30/K%20feldspato.pdf> Acesso em: 19/01/2012.

FRITZ, B. e TARDY, Y. Genèse des minéraux secondaires dans l'altération des granites et roches basiques; modeles thermodynamiques. **Bulletin Société du Géologie**, France, 1976, v.1, p. 1-12.

GARRELS, R.M.; MACKENZIE F.O.T. Origin of the chemical compositions of some spring and lakes. In: **Equilibrium concepts in natural water systems**. Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC, 1967.

GENEREAUX, D.; PRINGLE, C. Chemical mixing model of streamflow generation at La Selva Biological Station, Costa Rica. *Journal of Hydrology*, **199**: 319 – 330. 1997.

GOBBI, E.F.; MACHADO, E.S.; NASCIMENTO, E.B. Zoneamento ambiental da Área de Proteção Ambiental do rio Verde. In: CUNHA, L.N.C.; CARNEIRO, C.; GOBBI, E.F.; ANDREOLLI, C.V. **Eutrofização em reservatórios: Gestão Preventiva - Estudo Interdisciplinar na Bacia do Rio Verde, PR**. Curitiba: Editora UFPR, 2011. p 483-493.

GONÇALVES, N.M.M. **Transformações mineralógicas e estruturais relacionadas à alteração hidrotermal e intempérica de rochas vulcânicas básicas da Bacia do Paraná Setentrional (Região de Ribeirão Preto –SP – Brasil)**. 220 f. Tese (Doutorado em Geologia Geral e de Aplicação) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1987.

GOOGLE EARTH. <http://earth.google.com/intl/pt-BR/>. Acessado em 11/11/11.

GREENBERG A. E., Clesceri L. S., Eaton A. D.. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, D.C: Ed. American Public Health Association, 1992.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L.. Elementos-traço em solos, sedimentos e nas águas. In: **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. p. 345-390.

HENIN, S. e PEDRO, G. Role de l'hétérogénéité minéralogique du milieu sur les modalités de reiteration. **Bulletin Association. Française, pour l'étude du Sol**, Versailles, 1979 n. 2 et 3, Comm. Sern. AFES-Versailles: L'alt. des Roches Crist, en Mil. Super: 209-222.

HINDI, E.C. **Caracterização hidroquímica e hidrogeológica das fontes cársticas da bacias dos rios Tumiri, Água Comprida, Fervida e Ribeira das Onças, Colombo, PR**. 127 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999.

HUH, Y.; TSOI, M-Y; ZAITSEV, A. & EDMOND, J. M. The fluvial geochemistry of the rivers of eastern Siberia: 1. Tributaries of the Lena river draining the sedimentary platform of the Siberian Craton. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, 1998, v. 62, p.1657–1676.

IBGE. **Manual técnico da vegetação brasileira**. Rio de Janeiro, 1992.

IGM (Instituto Geológico e Mineiro. Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação). Disponível em: http://www.igm.ineti.pt/e-Geo/BDs/lexico_hidro/glossario.aspx. Acesso em: 12/07/2011.

ILDEFONSE, P. PROUST, D. MEUNIER, A. & VELDE, B. 1979. Rôle de la structure des l'alteration des roches cristallines au sein des microsistemes mlse em évidence de la succession des phénomènes de destabilisation - recristalisation. **Science du Sol**, nr sp. "Alteration des Roches Cristallines, v. 2-3, p. 239-258.

INVERNIZZI, A.L., **Caracterização hidrogeoquímica do aquífero Botucatu, no setor médio da bacia hidrográfica Mogi-Pardo**. 108 p. Dissertação. (Mestrado em geoquímica) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.

JACOBSON, A. D.; BLUM, J. D.; CHAMBERLAIN, C. P.; CRAW, D. & KOONS, P. O. Climatic and tectonic controls on chemical weathering in the New Zealand Alps. **Geochimica et Cosmochimica. Acta**, Oxford, 2003, v. 67, p. 29–46.

JESUS, G.R.M. Análise ambiental da bacia hidrográfica do Cambuí no perímetro urbano de Campo Largo – Pr. **Anais do X Encontro de Geógrafos da América Latina** – 20 a 26 de março de 2005 – Universidade de São Paulo

KRAUSKOPF, K.B. **Introdução à geoquímica**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1972.

KRISHNASWAMI, S.; SINGH, S. K. Chemical weathering in the river basins of the Himalaya, India. *Current Science*, **89** (5): 841–849. 2005.

LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, 2001, vol. 35, p. 4937-4945.

LEITE, A.F. **Hidrogeoquímica e Intemperismo na bacia do rio Bananal (SP/RJ)**. 168 f. Tese (Doutorado em Geografia) – Insituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

LICHT, O. A. B. **Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil**. 236 f. Curitiba: UFPR. Tese (Doutorado em Geologia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

LOLLO, J.A. **Geologia para Engenheiros**. Ilha Solteira, 2008. Disponível em: <www.dec.feis.unesp.br/lollo/apost_geologia.pdf>. Acesso em 15/04/2012.

LOUGHNAN, F.C. 1969. Chemical weathering of the silicate minerals. **Elsevier Science Pub**. 1969, Co. Inc., New York, USA: 154p.

LUCENA, L.F.R.; Rosa Filho, E.F.; Bittencourt, A.V.L. Características hidroquímicas do aquífero barreiras no âmbito do setor oriental da Bacia do Rio Pirangi - RN. **Revista Águas Subterrâneas**, 2004, Curitiba-PR, v. 18. N. 18. p. 29-38.

MARQUES, E.D. **Impactos da mineração de areia na bacia sedimentar de Sepetiba - RJ: Estudo de suas implicações sobre as águas do aquífero Piranema**. 168 p. Tese (Doutorado em Geoquímica) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2010.

MAYO, A. L.; LOUCKS, M. D. Solute and isotopic geochemistry and ground water flow in the central Wasatch Range, Utah. **Journal of Hydrology**, 172: 31– 59. 1995.

MESTRINHO, S.S.P. **A qualidade das águas subterrâneas e sua proteção**. 2005. Curso disponível em Cd Room.

MEUNIER, A. Les mécanismes de l'alteration et le role des microsystemes. Etude des arènes du massif granitique de Partenay. Deux-Sèvres). 248f. These ScT., Université. Poitiers, 1977.

MEUNIER, A. Micromorphological advances in rock weathering studies, in Soil Micromorphology. In: P. Bullock e C.P. Murphy Ed. **Soils Genesis**, 1983, v. 2, A.B. Academic Publishers: 467-483.

MEUNIER, A. Clays. Berlin: Springer, 2005, 472 pp.

MILLOT G. **Géologie des argiles**. Paris: Masson, 1964.

MILLOT, G. 1980. Géochimie de la surface et formes du relief. Comptes Rendus Acad. **Sciences. Exposes de Géologie**, 290, p. 1-18.

MINEROPAR. Minerais do Paraná. **A mineração na região metropolitana de Curitiba**. Curitiba : Mineropar, 1997.

MINEROPAR- Minerais do Paraná; **Projeto Geotecnia RMC – Mapeamento Geológico/Geotécnico**. Folhas COMEC A060, A097, A099, A101, A133 e A134, Volume I e Volume II, Mineropar: 1999.

MINEROPAR. Minerais do Paraná. Geoquímica **de solo – Horizonte B: Relatório final de projeto**, v.2. Curitiba, 2005.

MINEROPAR. Minerais do Paraná. **Atlas geomorfológico do estado do Paraná**. Curitiba, 2006.

MINEROPAR. Minerais do Paraná. A Mineração na Região Metropolitana de Curitiba. Disponível em:

<http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/plano_diretor/relatorio/capitulo2.pdf> Acesso em 22/08/2011.

MONTASER, A.; GOLIGHTLY, W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. Ed. Wiley-VCH, New York, 2nd Edition, 1992, 1017 pages.

MONTASER, A.; OHLS, K.; GOLIGHTLY, W. Inductively Coupled Plasmas in Gases Other Than Argon". IN: MONTASER, A.; GOLIGHTLY, W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. Ed. Wiley-VCH, New York, 2nd Edition, 1992, pages 877-948

MOREIRA-NORDEMANN, L. M. Salinity and weathering rate of rocks in a semiarid region. **Journal of Hydrology**, 1984, v. 71, p. 131-147.

MOREIRA-NORDEMANN, L. M.; GIRARD, P.; RÉ POPPI, N. Química da precipitação atmosférica na cidade de Campo Grande – MS. **Revista Brasileira de Geofísica**, 1997, v. 15, p. 35-44.

MOREIRA, R. C. A. **Referência Geoquímica regional para interpretação das concentrações dos elementos químicos em sedimentos na bacia do Lago Paranoá – DF**. 94 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de geociências/UnB, Distrito Federal, 2002.

MUGGLER, C.C.; CARDOSO, I.M., RESENDE, M.; FONTES, M.P.F.; ABRAHÃO, W.A.P.; CARVALHO, A.F. **Conteúdos básicos de geologia e pedologia**. Minas Gerais: Universidade Federal de Viçosa, 2005.

NAGY, K. L. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In: WHITE, A. F.; BRANTLEY, S. L. (ed.). **Chemical weathering rates of silicate minerals**. 1^o ed. Reviews in Mineralogy, 31: 173–233. 1995.

NOACK, Y. 1985. **Differentiation entre alteration meteorique et alteration hydrothermale. Application aux minéraux ubiquistes: talc, chlorites, serpentines. Pétrologie, Minéralogie, Géochimie**. 155f These Doctorat. (Sciences. Naturelles). Université. Poitiers, France, 1955.

NOVAES, A.B.; **Contribuição ao estudo da taxa de intemperização dos minerais e rochas na bacia do rio Paraguaçu-Bahia**. 95 f. Tese (Mestrado em Geofísica) – Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geofísica – UFBA, Salvador, 1978.

Oliveira Junior, J.C.; SOUZA, L.C.P.; MELO, V.F.; ROCHA, H.O. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de solos da Formação Guabirotuba, Curitiba(PR). **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 2011, v.35, p.1481-1490.

PARANACIDADE. Municípios. Disponível em: <<http://www.paranacidade.org.br/base/municipios.shtml>> Acesso em: 22 jul. 2011.

PARKHURST, D.L., 1995. User's Guide to PHREEQC – A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations, Water-Resources **Investigations Report**, Lakewood, Colorado, 1995, U.S. Geological Survey, p. 95- 4227.,.

PARNEIX, J.C. **Etude des alterations propylitique et argilique dans les roches cristallines: Relations microfissuration-faciès minéralogiques**. 119f. These Doctorat. (3^{ème} Cycle). Université. Poitiers, France, 1983.

PEDRO, G. Distribution des principaux types d'alteration chimique à la surface du globe. Presentation d'une esquisse géographique. **Rev. Géogr. Phys. Geol. Dyn.**, 1963, v. 10, p.457-470.

PEDRO, G. Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altération des roches superficielles (Cycle éluviesilicique). **C.R. Acad. Sci. Paris**, 1966, 262 D, p. 1828-J831.

PEDRO, G. 1968. Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. Presentation d'une esquisse géographique. **Rev. Géogr. Phys. Geol. Dyn.** 1968, v.10, p. 457-470.

PEDRO, G. 1979. Altération des roches cristallines en milieu superficiel. Bull.de l'AFES. **Science du sol** n.2 et 3. Séminaire INRA: 305p.

PEDRO, G. 1980. Papel e influência das características mineralógicas sobre as modalidades dos materiais argilosos nas condições do meio superficial. **IV Reunião Aberta da Indústria do Cal. Assoc. Bras. Produtores de Cal. Boletim** n.12, p.1-59.

PEDRO, G. Les grands traits de l'évolution cristallochimique des minéraux au cours de l'altération superficielle des roches. Rendiconti Soc. **Ital. Mineralogie. Petrologie**, 1981, n.37, p. 633-666.

PEDRO, G.; DELMAS, A.B. Regards actueies sur les phènomènes d'alteration hydrolytique. Cah. ORSTOM. **Série. Pédologie**, 1980, v. 18 (3-4), p. 217-234.

PEDRO, G.; SIEFFERMANN, G. 1979. Weathering of rocks and formation of soils. In **Review of research on modern problem In geochemistry**. R.F. Sfegei Ed., UNESCO, p.39-55.

PORTO, M. F. A. et. al. **Relatório parcial nº 12. Bacias Críticas: bases técnicas para a definição de metas progressivas para seu enquadramento e a integração com os demais instrumentos de gestão**. Curitiba: FINEP, 2007.

PROUST, D. Mécanismes de reiteration supergène des roches basiques. Etude des erènes d'orthoamphibolite du Limousin et de glaucophanite de l'île de Groirx (Morbihan). 394f. These Doctorat. (Sciences), Université Poitiers, 1983.

ROBERT, M. & DELMAS, A.B. La pedologie expérimentale e les aspects géochimiques et minéralogiques de revolution des sols. **AFES (Livre Jubilaire du Cinquantenaire)**, 1984, p. 195-210.

RODERJAN, C.V.; ACCIOLY, P. Cobertura vegetal natural e uso do solo – mapeamento, caracterização e diagnóstico. In: CUNHA, L.N.C.; CARNEIRO, C.; GOBBI, E.F.; ANDREOLLI, C.V. **Eutrofização em reservatórios: Gestão Preventiva - Estudo Interdisciplinar na Bacia do Rio Verde, PR**. Curitiba: Editora UFPR, 2011, p. .113-126.

RONCO, A.; CAMILIÓN, C.; MANASSERO, M. 2001. Geochemistry of heavy metals in bottom sediments from streams of the western coast of the rio de la Plata estuary, Argentina. **Environmental Geochemistry and Health**, La Plata, 2001, v. 23, p. 89-103.

SALAMUNI E., SALAMUINI R.; EBERT H.D. Contribuição à geologia da Bacia Sedimentar de Curitiba. **Boletim Paranaense de Geociências**, 1999 Curitiba, v. 47, p. 123- 142.

SALOMÃO, F.X.T. ; ANTUNES, F.S. Solos em pedologia. In: OLIVEIRA, A.M.S.; BRITO, S.N.A., 1.ed. **Geologia de Engenharia**. São Paulo, Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1998. p.87-99.

SAMPAIO, J.A.; ANDRADE, M.C.; DUTRA, A.J.B.; PENNA, M.T.M. **Manganês. Rochas e Minerais Industriais**. CETEM, 2005.

SANTOS, A. C. Noções de hidrogeoquímica. In: Feitosa F. A. C. & Manoel Filho J. **Hidrogeologia, conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM, 1997, pp:81-108.

SEGALEN, P. **Etude des sols derives de roches volcaniques basiques a Madagascar**. 181f. These Doctorat (Mem. Ints.Rech.Sc.D), 1957.

SIGA Jr, O.; BASEI M.A.S.; REIS NETO, J.M.; MACHIAVELLI, A.; O Complexo Atuba: um cinturão paleoproterozóico intensamente retrabalhado no Neoproterozóico. **Boletim do Instituto de Geociências-USP Série Científica**, São Paulo, 1995, v..26, p. 69-98

SMITH, T. R.; DUNNE, T. Watershed geochemistry: the control of aqueous solutions by soil materials in a small watershed. *Earth Surface Processes*, **2**: 421–425. 1977.

SOARES M.C.C., MIZUSAKI A.M.P., GUERRA T., VIGNOL M.L.. Análise Geoquímica dos sedimentos de fundo do Arroio Salso. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, 2004, v. 31, p. 39-50

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e o tratamento de esgoto. 2 ed.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996, 243 pp.

SUDERHSA - SUPERINTENDÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de atividades 2000. Plano de Despoluição Hídrica da Bacia do Alto Iguaçu**. Curitiba-PR. 2000.

SUDERHSA - SUPERINTENDÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Sistema de Informações Geográficas para Gestão de Recursos Hídricos no Alto Iguaçu**. Relatório Final. Curitiba, 2004.

STEFÁNSSON, A.; GÍSLASON, S. R.; ARNÓRSSON, S. Dissolution of primary minerals in natural waters II. Mineral saturation state. **Chemical Geology**, 2001, n. 172: 251–276.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1981.

SUMMERFIELD, M. A. **Global geomorphology**. Edinburgh: Prentice Hall, 1991. 537p.

SZIKSZAY, M. Geoquímica das águas. **Boletim Instituto de Geociências-USP - Série Didática**, São Paulo, 1993, v. 5, p. 1-166.

TARDY, Y. Géochimie des alterations. Etude des orenes et des eaux dès quelques massifs cristallins d'Europe et d'Asie. **Hèm. Serv. Géol. Ais. Lor.** Strasbourg, 1969, n. 31, 199p.

TIPPER, E. T.; BICKLE, M. J.; GALY, A.; JOSHUA WEST, A.; POMIÈS, C. & CHAPMAN, H. J. The short term climatic sensivity of carbonate and silicate weathering fluxes: insight from seasonal variations in river chemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, 2006, v. 70, p. 2737–2754.

TREUIL, M. Les diagrammes d'équilibre em hidrogéochimie. **Bulletin du B.R.G.M.**, Orléans, 1970; section III, n.4, p.45-75.

VELDE, B. Clay Minerals: A physico-chemical explanation of their occurrence (Developments in Sedimentology). **Elsevier Science Publishers**, B.V., Amsterdam, 1985. The Netherlands: 427p.

VIEIRA, B. M; FORTI, M. C.; TAVARES, M. F. M.; MOREIRA-NORDEMAN, L. M. Na, Ca, K, Mg e Cl atmosféricos na região leste do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geofísica**, 1988, v. 6, p. 17-23.

WHITE, A. F. Chemical weathering rates of silicate minerals in soils. In: WHITE, A. F.; BRANTLEY, S. L. (ed.). **Chemical weathering rates of silicate minerals**. 1^o ed. Reviews in Mineralogy, v. 31, p. 407–461, 1995.

WACKERMAN, J.M. L'alteration des massifs cristallins basiques en zone tropicale semi-humide. Cah. ORSTOM, **Sérvice. Géologique.**, 1975, n.7, p.67-172.

WEDEPOHL, K.H. **Handbook of geochemistry**. New York: Berlin Springer Verlag, 1978.

WHITE, A. F. Determining mineral weathering rates based on solid and solute weathering gradients and velocities: application to biotite weathering saprolites. **Chemical Geology**, 2002, n. 190, p. 69–89.

WHITE, W.M. Geochemistry. Disponível em: <<http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/geo455/Chapters.HTML>>. Acesso em: jul. 2011.

WOJCIKIEWICZ, C.R.; PAULA, N.K.; SOUZA, D.C. **Plano de Gestão de Recursos Hídricos do Município de Campo Magro. Campo Magro**, 2008.

ANEXOS

Resultados das análises físico-química da água.



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências da Terra – Degeol.
Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas
Centro Politécnico - Jd das Américas - 81.531-990 - Curitiba - PR - Brasil
www.lph.ufpr.br / e-mail: lph@ufpr.br / fone/fax: (41) 3267-7910



ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUA

Nº 11783

Solicitante:	Débora Cristina de Souza	Data da entrega:	29.04.2011
Amostrador:	Débora Cristina de Souza	Data da coleta:	29.04.2011
Distrito/Cidade:	Campo Magro	U.F.:	PR
Local da coleta:	Ponto 1 - Rio Verde, Estrada do Cerne/PR 090 (Próximo à ponte sobre o Rio Verde)		

Aspecto "in natura":	límpida	Odor:	Não objetável
Cor (uH):	10	Condutividade à (µS/cm25°C):	234
Turbidez (UT):	<1	pH:	7.54

		mg/L			mg/L
Alcalinidade total	CaCO ₃	108.17	Bicarbonato	HCO ₃	131.96
Alcalinidade à fenolftaleína	CaCO ₃	0	Carbonato	CO ₃	0
Dureza total	CaCO ₃	129.85	Hidróxido	OH	0
Acidez	CaCO ₃	3.3	Cloreto	Cl	2.31
Dióxido de carbono livre	CO ₂	2.9	Fluoreto	F	0.07
Nitrogênio Kjeldahl total	N	0.19	Fosfato	PO ₄	<0.03
Nitrogênio amoniacal	N(NH ₃)	<0.01	Sulfato	SO ₄	<1.0
Nitrogênio orgânico	N	0.19	Nitrato	NO ₃	2.28
Sólidos totais à 103 °C		138	Nitrito	NO ₂	0.01
Sólidos suspensos totais		<5			
Sólidos dissolvidos totais		138	Cálcio	Ca	26.96
Silica dissolvida	SiO ₂	10.3	Magnésio	Mg	14.66
DQO – Demanda química de oxigênio	O ₂	<4	Sódio	Na	1.60
DBO – Demanda bioquímica de oxigênio	O ₂	<4	Potássio	K	1.00
OD – Oxigênio Dissolvido	O ₂	7.0	Ferro total	Fe	0.37
			Manganês	Mn	<0.01

Diferença do Balanço Iônico (DBI)	Σ Cátions (meq/L): 2.65	Σ Ânions (meq/L): 2.27	DBI (%): 7.70
-----------------------------------	-------------------------	------------------------	---------------

VALORES MÁXIMOS PERMISSÍVEIS: cor 15 uH - cloreto 250 mg/L - dureza 500 mg/L - ferro total 0.3 mg/L - fluoreto 1.5 mg/L - manganês 0.1 mg/L - nitrato 45 mg/L - nitrito 3 mg/L - nitrogênio amoniacal 1,5 mg/L - sódio 200 mg/L - sólidos totais dissolvidos 1000 mg/L - sulfato 250mg/L - turbidez 5 UT. Para o pH os valores recomendados são entre de 6.0 e 9.5.

Observação: A presente análise tem seu valor restrito a amostra recebida pelo LPH.

Bibliografia: APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. 1998.

Curitiba, 10 de maio de 2011.

Daniela Kuss
Técnica Analista
CRQ 09401359

Alexsandro Gregorio
Químico Responsável
CRQ 09201684



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências da Terra – Degeol.
Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas
Centro Politécnico - Jd das Américas - 81.531-990 - Curitiba - PR - Brasil
www.lph.ufpr.br / e-mail: lph@ufpr.br / fone/fax: (41) 3267-7910



ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUA

Nº 11784

Solicitante:	Débora Cristina de Souza	Data da entrega:	29.04.2011
Amostrador:	Débora Cristina de Souza	Data da coleta:	29.04.2011
Distrito/Cidade:	Campo Largo	U.F.:	PR
Local da coleta:	Ponto 2 - Rio Verde, Estrada da Sereia (Próximo à ponte sobre o Rio Verde)		

Aspecto "in natura":	límpida	Odor:	Não objetável
Cor (uH):	30	Condutividade à (µS/cm25°C):	126.8
Turbidez (UT):	6	pH:	7.38

Alcalinidade total	CaCO ₃	49.23	mg/L	Bicarbonato	HCO ₃	60.06	mg/L
Alcalinidade à fenolftaleína	CaCO ₃	0		Carbonato	CO ₃	0	
Dureza total	CaCO ₃	55.43		Hidróxido	OH	0	
Acidez	CaCO ₃	1.8		Cloreto	Cl	3.42	
Dióxido de carbono livre	CO ₂	1.6		Fluoreto	F	0.12	
Nitrogênio Kjeldahl total	N	0.22		Fosfato	PO ₄	0.03	
Nitrogênio amoniacal	N(NH ₃)	<0.01		Sulfato	SO ₄	<1.0	
Nitrogênio orgânico	N	0.22		Nitrato	NO ₃	1.44	
Sólidos totais à 103 °C		89		Nitrito	NO ₂	0.03	
Sólidos suspensos totais		<5					
Sólidos dissolvidos totais		89		Cálcio	Ca	12.60	
Silica dissolvida	SiO ₂	24.7		Magnésio	Mg	5.61	
DQO – Demanda química de oxigênio	O ₂	<4		Sódio	Na	3.70	
DBO – Demanda bioquímica de oxigênio	O ₂	<4		Potássio	K	1.50	
OD – Oxigênio Dissolvido	O ₂	7.2		Ferro total	Fe	0.85	
				Manganês	Mn	0.04	

Diferença do Balanço Iônico (DBI)	Σ Cátions (meq/L): 1.29	Σ Ânions (meq/L): 1.11	DBI (%): 7.43
-----------------------------------	-------------------------	------------------------	---------------

VALORES MÁXIMOS PERMISSÍVEIS: cor 15 uH - cloreto 250 mg/L - dureza 500 mg/L - ferro total 0.3 mg/L - fluoreto 1.5 mg/L - manganês 0.1 mg/L - nitrato 45 mg/L - nitrito 3 mg/L - nitrogênio amoniacal 1,5 mg/L - sódio 200 mg/L - sólidos totais dissolvidos 1000 mg/L - sulfato 250mg/L - turbidez 5 UT. Para o pH os valores recomendados são entre de 6.0 e 9.5.

Observação: A presente análise tem seu valor restrito a amostra recebida pelo LPH.

Bibliografia: APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. 1998.

Curitiba, 10 de maio de 2011.

Daniela Kuss
Técnica Analista
CRQ 09401359

Alexsandro Gregório
Químico Responsável
CRQ 09201684



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências da Terra – Degeol.
Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas
Centro Politécnico - Jd das Américas - 81.531-990 - Curitiba - PR - Brasil
www.lph.ufpr.br / e-mail: lph@ufpr.br / fone/fax: (41) 3267-7910



ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUA

Nº 11785

Solicitante:	Débora Cristina de Souza	Data da entrega:	29.04.2011
Amostrador:	Débora Cristina de Souza	Data da coleta:	29.04.2011
Distrito/Cidade:	Campo Largo	U.F.:	PR
Local da coleta:	Ponto 3 - Rio Verde, Rua João Stukas (Próximo à ponte sobre o Rio Verde, divisa com Campo Largo/Araucária)		

Aspecto "in natura":	limpida	Odor:	Não objetável
Cor (uH):	20	Condutividade à (µS/cm25°C):	106
Turbidez (UT):	3	pH:	7.30

		mg/L			mg/L
Alcalinidade total	CaCO ₃	34.61	Bicarbonato	HCO ₃	42.23
Alcalinidade à fenolftaleína	CaCO ₃	0	Carbonato	CO ₃	0
Dureza total	CaCO ₃	40.90	Hidróxido	OH	0
Acidez	CaCO ₃	4.2	Cloreto	Cl	6.72
Dióxido de carbono livre	CO ₂	3.7	Fluoreto	F	0.13
Nitrogênio Kjeldahl total	N	0.72	Fosfato	PO ₄	0.05
Nitrogênio amoniacal	N(NH ₃)	0.51	Sulfato	SO ₄	<1.0
Nitrogênio orgânico	N	0.21	Nitrato	NO ₃	1.34
Sólidos totais à 103 °C		70	Nitrito	NO ₂	0.16
Sólidos suspensos totais		<5			
Sólidos dissolvidos totais		70	Cálcio	Ca	8.57
Silica dissolvida	SiO ₂	17.0	Magnésio	Mg	4.57
DQO – Demanda química de oxigênio	O ₂	<4	Sódio	Na	4.40
DBO – Demanda bioquímica de oxigênio	O ₂	<4	Potássio	K	1.90
OD – Oxigênio Dissolvido	O ₂	6.1	Ferro total	Fe	0.30
			Manganês	Mn	0.05

Diferença do Balanço Iônico (DBI)	Σ Cátions (meq/L): 1.04	Σ Ânions (meq/L): 0.91	DBI (%): 6.75
-----------------------------------	-------------------------	------------------------	---------------

VALORES MÁXIMOS PERMISSÍVEIS: cor 15 uH - cloreto 250 mg/L - dureza 500 mg/L - ferro total 0.3 mg/L - fluoreto 1.5 mg/L - manganês 0.1 mg/L - nitrato 45 mg/L - nitrito 3 mg/L - nitrogênio amoniacal 1.5 mg/L - sódio 200 mg/L - sólidos totais dissolvidos 1000 mg/L - sulfato 250mg/L - turbidez 5 UT. Para o pH os valores recomendados são entre de 6.0 e 9.5.

Observação: A presente análise tem seu valor restrito a amostra recebida pelo LPH.

Bibliografia: APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. 1998.

Curitiba, 10 de maio de 2011.

Daniela Kuss
Técnica Analista
CRQ 09401359

Alexsandro Gregorio
Químico Responsável
CRQ 09201684



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências da Terra – Degeol.
Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas
Centro Politécnico - Jd das Américas - 81.531-990 - Curitiba - PR - Brasil
www.lph.ufpr.br / e-mail: lph@ufpr.br / fone/fax: (41) 3267-7910



ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUA

Nº 11786

Solicitante:	Débora Cristina de Souza	Data da entrega:	29.04.2011
Amostrador:	Débora Cristina de Souza	Data da coleta:	29.04.2011
Distrito/Cidade:	Campo Largo	U.F.:	PR
Local da coleta:	Ponto 4 - Rio Verde, Rua José Maria Lopes Coelho (Próximo à ponte sobre o Rio Camuí e a ETE do Cambuí)		

Aspecto "in natura":	límpida	Odor:	Não objetável
Cor (uH):	20	Condutividade à $\mu\text{S}/\text{cm}25^\circ\text{C}$:	197.1
Turbidez (UT):	2	pH:	7.71

		mg/L			mg/L
Alcalinidade total	CaCO_3	55.38	Bicarbonato	HCO_3	67.57
Alcalinidade à fenolftaleína	CaCO_3	0	Carbonato	CO_3	0
Dureza total	CaCO_3	61.24	Hidróxido	OH	0
Acidez	CaCO_3	1.8	Cloreto	Cl	14.21
Dióxido de carbono livre	CO_2	1.6	Fluoreto	F	0.36
Nitrogênio Kjeldahl total	N	0.78	Fosfato	PO_4	0.15
Nitrogênio amoniacal	$\text{N}(\text{NH}_3)$	0.13	Sulfato	SO_4	<1.0
Nitrogênio orgânico	N	0.65	Nitrato	NO_3	5.46
Sólidos totais à 103°C		115	Nitrito	NO_2	0.84
Sólidos suspensos totais		<5			
Sólidos dissolvidos totais		115	Cálcio	Ca	15.47
Silica dissolvida	SiO_2	18.3	Magnésio	Mg	5.30
DQO – Demanda química de oxigênio	O_2	<4	Sódio	Na	12.70
DBO – Demanda bioquímica de oxigênio	O_2	<4	Potássio	K	2.90
OD – Oxigênio Dissolvido	O_2	8.0	Ferro total	Fe	0.36
			Manganês	Mn	<0.01

Diferença do Balanço Iônico (DBI)	Σ Cátions (meq/L): 1.83	Σ Ânions (meq/L): 1.62	DBI (%): 6.21
-----------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	---------------

VALORES MÁXIMOS PERMISSÍVEIS: cor 15 uH - cloreto 250 mg/L - dureza 500 mg/L - ferro total 0.3 mg/L - fluoreto 1.5 mg/L - manganês 0.1 mg/L - nitrato 45 mg/L - nitrito 3 mg/L - nitrogênio amoniacal 1.5 mg/L - sódio 200 mg/L - sólidos totais dissolvidos 1000 mg/L - sulfato 250mg/L - turbidez 5 UT. Para o pH os valores recomendados são entre de 6.0 e 9.5.

Observação: A presente análise tem seu valor restrito a amostra recebida pelo LPH.

Bibliografia: APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. 1998.

Curitiba, 10 de maio de 2011.

Daniela Kuss
Técnica Analista
CRQ 09401359

Alexsandro Gregorio
Químico Responsável
CRQ 09201684



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências da Terra – Degeol.
Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas
Centro Politécnico - Jd das Américas - 81.531-990 - Curitiba - PR - Brasil
www.lph.ufpr.br / e-mail: lph@ufpr.br / fone/fax: (41) 3267-7910



ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUA

Nº 12310

Solicitante:	Debora Cristina de Souza	Data da entrega:	27.02.2012
Amostrador:	Debora Cristina de Souza	Data da coleta:	27.02.2012
Distrito/Cidade:	Campo Magro	U.F.:	PR
Local da coleta:	Ponto 1 - Rio Verde, Estrada do Cerne/PR 090 (Próximo à ponte sobre o Rio Verde)		

Aspecto "in natura":	límpida	Odor:	Não objetável
Cor (uH):	<1	Condutividade à (µS/cm25°C):	244
Turbidez (UT):	5	pH:	8.18

Alcalinidade total	CaCO ₃	mg/L	121.77	Bicarbonato	HCO ₃	mg/L	148.56
Alcalinidade à fenolftaleína	CaCO ₃		0	Carbonato	CO ₃		0
Dureza total	CaCO ₃		126.62	Hidróxido	OH		0
Acidez	CaCO ₃		13.0	Cloreto	Cl		4.28
Dióxido de carbono livre	CO ₂		11.4	Fluoreto	F		0.09
Nitrogênio Kjeldahl total	N		0.18	Fosfato	PO ₄		0.03
Nitrogênio amoniacal	N(NH ₃)		0.03	Sulfato	SO ₄		<1.0
Nitrogênio orgânico	N		0.15	Nitrato	NO ₃		3.23
Sólidos totais à 103 °C			145	Nitrito	NO ₂		0.01
Sólidos suspensos totais			<5				
Sólidos dissolvidos totais			145	Cálcio	Ca		25.97
Silica dissolvida	SiO ₂		5.1	Magnésio	Mg		14.12
DQO – Demanda química de oxigênio	O ₂		3	Sódio	Na		1.60
OD – Oxigênio Dissolvido	O ₂		7.9	Potássio	K		1.10
				Ferro total	Fe		0.36

Diferença do Balanço Iônico (DBI)	Σ Cátions (meq/L): 2.56	Σ Ânions (meq/L): 2.61	DBI (%): 1.12
-----------------------------------	-------------------------	------------------------	---------------

POTABILIDADE: O parâmetro **FERRO** analisado não está em conformidade com o padrão de potabilidade da água para consumo humano estabelecido pela Portaria N°2914/2011 do Ministério da Saúde.

VALORES MÁXIMOS PERMISSÍVEIS: cor 15 uH - cloreto 250 mg/L - dureza 500 mg/L - ferro total 0.3 mg/L - fluoreto 1.5 mg/L - nitrato 45 mg/L - nitrito 3 mg/L - nitrogênio amoniacal 1.5 mg/L - sódio 200 mg/L - sólidos totais dissolvidos 1000 mg/L - sulfato 250mg/L - turbidez 5 UT. Para o pH os valores recomendados são entre de 6.0 e 9.5.

Obs. Para os parâmetros Ferro e Manganês serão toleradas concentrações de até 2,4 mg/L e 0,4 mg/L respectivamente, desde que estejam complexados com produtos químicos comprovadamente de baixo risco à saúde.

Observação: A presente análise tem seu valor restrito a amostra recebida pelo LPH.

Bibliografia: APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed. 2005.

Curitiba, 05 de março de 2012.

Daniela Kuss
Técnica Analista
CRQ 09401359

Alexsandro Gregório
Químico Responsável
CRQ 09201684



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências da Terra – Degeol.
Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas
Centro Politécnico - Jd das Américas - 81.531-990 - Curitiba - PR - Brasil
www.lph.ufpr.br / e-mail: lph@ufpr.br / tone/fax: (41) 3267-7910



ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUA

Nº 12311

Solicitante:	Debora Cristina de Souza	Data da entrega:	27.02.2012
Amostrador:	Debora Cristina de Souza	Data da coleta:	27.02.2012
Distrito/Cidade:	Campo Magro	U.F.:	PR
Local da coleta:	Ponto 2 - Rio Verde, Estrada da Sereia (Próximo à ponte sobre o Rio Verde)		

Aspecto "in natura":	límpida	Odor:	Não objetável
Cor (uH):	55	Condutividade à (µS/cm25°C):	113.3
Turbidez (UT):	30	pH:	7.77

		mg/L			mg/L
Alcalinidade total	CaCO ₃	52.16	Bicarbonato	HCO ₃	63.63
Alcalinidade à fenolftaleína	CaCO ₃	0	Carbonato	CO ₃	0
Dureza total	CaCO ₃	59.32	Hidróxido	OH	0
Acidez	CaCO ₃	7.6	Cloreto	Cl	3.76
Dióxido de carbono livre	CO ₂	6.7	Fluoreto	F	0.40
Nitrogênio Kjeldahl total	N	<0.01	Fosfato	PO ₄	0.07
Nitrogênio amoniacal	N(NH ₃)	<0.01	Sulfato	SO ₄	<1.0
Nitrogênio orgânico	N	<0.01	Nitrato	NO ₃	2.17
Sólidos totais à 103 °C		82	Nitrito	NO ₂	0.02
Sólidos suspensos totais		<5			
Sólidos dissolvidos totais		82	Cálcio	Ca	13.41
Silica dissolvida	SiO ₂	12.9	Magnésio	Mg	5.90
DQO - Demanda química de oxigênio	O ₂	6	Sódio	Na	3.40
OD - Oxigênio Dissolvido	O ₂	5.8	Potássio	K	1.70
			Ferro total	Fe	2.07

Diferença do Balanço Iônico (DBI)	Σ Cátions (meq/L): 1.35	Σ Ânions (meq/L): 1.21	DBI (%): 5.42
-----------------------------------	-------------------------	------------------------	---------------

POTABILIDADE: Os parâmetros **COR, TURBIDEZ e FERRO** analisados não estão em conformidade com os padrões de potabilidade da água para consumo humano estabelecidos pela Portaria Nº2914/2011 do Ministério da Saúde.

VALORES MÁXIMOS PERMISSÍVEIS: cor 15 uH - cloreto 250 mg/L - dureza 500 mg/L - ferro total 0.3 mg/L - fluoreto 1.5 mg/L - nitrato 45 mg/L - nitrito 3 mg/L - nitrogênio amoniacal 1,5 mg/L - sódio 200 mg/L - sólidos totais dissolvidos 1000 mg/L - sulfato 250mg/L - turbidez 5 UT. Para o pH os valores recomendados são entre de 6.0 e 9.5.

Obs. Para os parâmetros Ferro e Manganês serão toleradas concentrações de até 2,4 mg/L e 0,4 mg/L respectivamente, desde que estejam complexados com produtos químicos comprovadamente de baixo risco à saúde.

Observação: A presente análise tem seu valor restrito a amostra recebida pelo LPH.

Bibliografia: APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed. 2005.

Curitiba, 05 de março de 2012.

Daniela Kuss
Técnica Analista
CRQ 09401359

Alexandro Gregorio
Químico Responsável
CRQ 09201684



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências da Terra – Degeol.
Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas
Centro Politécnico - Jd das Américas - 81.531-990 - Curitiba - PR - Brasil
www.lph.ufpr.br / e-mail: lph@ufpr.br / fone/fax: (41) 3267-7910



ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUA

Nº 12312

Solicitante:	Debora Cristina de Souza	Data da entrega:	27.02.2012
Amostrador:	Debora Cristina de Souza	Data da coleta:	27.02.2012
Distrito/Cidade:	Campo Magro	U.F.:	PR
Local da coleta:	Ponto 3 - Rio Verde, Rua João Stukas (Próximo à ponte sobre o Rio Verde, divisa com Campo Largo/Araucária)		

Aspecto "in natura":	límpida	Odor:	Não objetável
Cor (uH):	20	Condutividade à (µS/cm25°C):	93.8
Turbidez (UT):	9	pH:	7.59

Alcalinidade total	CaCO ₃	mg/L	39.19	Bicarbonato	HCO ₃	mg/L	47.82
Alcalinidade à fenolftaleína	CaCO ₃		0	Carbonato	CO ₃		0
Dureza total	CaCO ₃		30.98	Hidróxido	OH		0
Acidez	CaCO ₃		5.3	Cloreto	Cl		5.10
Dióxido de carbono livre	CO ₂		4.7	Fluoreto	F		0.15
Nitrogênio Kjeldahl total	N		0.13	Fosfato	PO ₄		0.08
Nitrogênio amoniacal	N(NH ₃)		<0.01	Sulfato	SO ₄		<1.0
Nitrogênio orgânico	N		0.13	Nitrato	NO ₃		1.72
Sólidos totais à 103 °C			62	Nitrito	NO ₂		0.30
Sólidos suspensos totais			<5				
Sólidos dissolvidos totais			62	Cálcio	Ca		10.25
Silica dissolvida	SiO ₂		7.4	Magnésio	Mg		3.07
DQO - Demanda química de oxigênio	O ₂		7	Sódio	Na		3.70
OD - Oxigênio Dissolvido	O ₂		4.2	Potássio	K		1.90
				Ferro total	Fe		0.50

Diferença do Balanço Iônico (DBI)	Σ Cátions (meq/L): 0.97	Σ Ânions (meq/L): 0.97	DBI (%): 0.07
--	-------------------------	------------------------	----------------------

POTABILIDADE: Os parâmetros **COR**, **TURBIDEZ** e **FERRO** analisados não estão em conformidade com os padrões de potabilidade da água para consumo humano estabelecidos pela Portaria Nº2914/2011 do Ministério da Saúde.

VALORES MÁXIMOS PERMISSÍVEIS: cor 15 uH - cloreto 250 mg/L - dureza 500 mg/L - ferro total 0.3 mg/L - fluoreto 1.5 mg/L - nitrato 45 mg/L - nitrito 3 mg/L - nitrogênio amoniacal 1.5 mg/L - sódio 200 mg/L - sólidos totais dissolvidos 1000 mg/L - sulfato 250mg/L - turbidez 5 UT. Para o pH os valores recomendados são entre de 6.0 e 9.5.

Obs. Para os parâmetros Ferro e Manganês serão toleradas concentrações de até 2,4 mg/L e 0,4 mg/L respectivamente, desde que estejam complexados com produtos químicos comprovadamente de baixo risco à saúde.

Observação: A presente análise tem seu valor restrito a amostra recebida pelo LPH.

Bibliografia: APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed, 2005.

Curitiba, 06 de março de 2012.


Daniela Kuss
Técnica Analista
CRQ 09401359


Alexsandro Gregório
Químico Responsável
CRQ 09201684



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências da Terra – Degeol.
Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas
Centro Politécnico - Jd das Américas - 81.531-990 - Curitiba - PR - Brasil
www.lph.ufpr.br / e-mail: lph@ufpr.br / fone/fax: (41) 3267-7910



ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUA

Nº 12313

Solicitante:	Debora Cristina de Souza	Data da entrega:	27.02.2012
Amostrador:	Debora Cristina de Souza	Data da coleta:	27.02.2012
Distrito/Cidade:	Campo Magro	U.F.:	PR
Local da coleta:	Ponto 4 - Rio Verde, Rua José Maria Lopes Coelho (Próximo à ponte sobre o Rio Camuí e a ETE do Cambuí)		

Aspecto "in natura":	límpida	Odor:	Não objetável
Cor (uH):	25	Condutividade à (µS/cm25°C):	160.8
Turbidez (UT):	8	pH:	7.92

Alcalinidade total	CaCO ₃	mg/L	57.52	Bicarbonato	HCO ₃	mg/L	70.18
Alcalinidade à fenolftaleína	CaCO ₃		0	Carbonato	CO ₃		0
Dureza total	CaCO ₃		56.23	Hidróxido	OH		0
Acidez	CaCO ₃		9.2	Cloreto	Cl		11.80
Dióxido de carbono livre	CO ₂		8.2	Fluoreto	F		0.28
Nitrogênio Kjeldahl total	N		0.51	Fosfato	PO ₄		0.12
Nitrogênio amoniacal	N(NH ₃)		0.02	Sulfato	SO ₄		<1.0
Nitrogênio orgânico	N		0.49	Nitrato	NO ₃		5.66
Sólidos totais à 103 °C			111	Nitrito	NO ₂		0.98
Sólidos suspensos totais			<5				
Sólidos dissolvidos totais			111	Cálcio	Ca		20.80
Silica dissolvida	SiO ₂		8.0	Magnésio	Mg		0.99
DQO – Demanda química de oxigênio	O ₂		9	Sódio	Na		7.60
OD – Oxigênio Dissolvido	O ₂		6.1	Potássio	K		2.60
				Ferro total	Fe		0.53

Diferença do Balanço Iônico (DBI)	Σ Cátions (meq/L): 1.52	Σ Ânions (meq/L): 1.61	DBI (%): 3.12
-----------------------------------	-------------------------	------------------------	---------------

POTABILIDADE: Os parâmetros **COR**, **TURBIDEZ** e **FERRO** analisados não estão em conformidade com os padrões de potabilidade da água para consumo humano estabelecidos pela Portaria Nº2914/2011 do Ministério da Saúde.

VALORES MÁXIMOS PERMISSÍVEIS: cor 15 uH - cloreto 250 mg/L - dureza 500 mg/L - ferro total 0.3 mg/L - fluoreto 1.5 mg/L - nitrato 45 mg/L - nitrito 3 mg/L - nitrogênio amoniacal 1,5 mg/L - sódio 200 mg/L - sólidos totais dissolvidos 1000 mg/L - sulfato 250mg/L - turbidez 5 UT. Para o pH os valores recomendados são entre de 6.0 e 9.5.

Obs. Para os parâmetros Ferro e Manganês serão toleradas concentrações de até 2,4 mg/L e 0,4 mg/L respectivamente, desde que estejam complexados com produtos químicos comprovadamente de baixo risco à saúde.

Observação: A presente análise tem seu valor restrito a amostra recebida pelo LPH.

Bibliografia: APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed. 2005.

Curitiba, 06 de março de 2012.


Daniela Kuss
Técnica Analista
CRQ 09401359


Alexandro Gregorio
Químico Responsável
CRQ 09201684

Resultado da análise de sedimentos.

ACME ANALYTICAL LABORATORIES LTD.
Final Report

Client: Universidade Federal do Parana
File Created: 16-Jun-2011
Job Number: GOI11000678
Number of Samples: 4
Project: None Given
Shipment ID: 268
P.O. Number: Debora Cristina Souza
Received: 16-May-2011

	Method	WGHT	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F
	Analyte	Wgt	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf	Hg	In	K	La
	Unit	KG	PPB	%	PPM	PPB	PPM	PPM	PPM	PPM	%	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	%	PPM	PPM	PPM	PPB	PPM	%	PPM
	MDL	0,01	2	0,01	0,1	0,2	20	0,5	0,1	0,02	0	0,01	0,1	0,1	0,5	0,02	0,01	0	0,1	0,1	0,02	5	0,02	0,01	0,5
Sample	Type																								
PONTO 1	Sediment	0,09	38	1,78	3,9	4,3	<20	55,5	0,4	0,15	1,98	0,11	41,4	5,4	23,0	1,07	20,68	2,87	6,3	<0.1	0,06	45	0,04	0,06	16,4
PONTO 2	Sediment	0,23	87	1,21	2,3	36,8	<20	85,5	0,4	<0.02	1,41	0,07	77,7	34,9	455,9	0,34	60,79	5,37	4,8	<0.1	0,08	10	0,03	0,15	38,9
PONTO 3	Sediment	0,19	207	1,17	0,4	58,1	<20	109,5	0,6	0,06	0,17	0,06	117,4	9,3	41,7	0,48	14,81	2,22	4,4	<0.1	0,08	33	0,03	0,16	56,6
PONTO 4	Sediment	0,01	174	2,61	2,4	19,2	<20	303,0	1,6	0,09	0,43	0,11	117,2	18,1	43,1	0,80	22,29	4,47	9,1	<0.1	0,06	41	0,04	0,70	55,6

Continua

1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	
Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Pd	Pt	Rb	Re	S	Sb	Sc	Se	Sn	Sr	Ta	Te	Th	Ti	Tl	U	V	W	Y	Zn	Zr
PPM	%	PPM	PPM	%	PPM	PPM	%	PPM	PPB	PPB	PPM	PPB	%	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	%	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM
0,1	0	1	0,01	0	0	0,1	0,001	0,01	10	2	0,1	1	0,02	0,02	0,1	0,1	0,1	0,5	0,05	0	0,1	0,001	0,02	0,1	2	0,1	0,01	0,1	0,1
9,5	1,15	319	0,41	0,008	0,49	8,0	0,049	15,66	10	<2	6,6	<1	<0.02	0,12	4,7	0,3	1,3	10,5	<0.05	<0.02	5,5	0,040	0,18	0,5	68	<0.1	4,85	42,7	3,7
4,0	1,07	628	0,32	0,033	0,15	87,9	0,056	21,48	10	6	13,5	<1	<0.02	0,03	10,4	0,3	0,7	27,1	<0.05	<0.02	9,0	0,090	0,17	0,5	104	<0.1	16,58	44,0	2,8
4,4	0,20	757	0,19	0,005	0,25	12,2	0,052	31,48	<10	<2	10,0	<1	<0.02	0,03	4,8	0,3	1,1	15,3	<0.05	<0.02	18,9	0,087	0,17	0,6	33	<0.1	12,60	49,6	4,4
9,6	0,72	1256	0,24	0,012	0,29	19,5	0,094	24,13	<10	<2	41,3	<1	<0.02	0,06	8,4	0,2	1,3	22,4	<0.05	<0.02	11,2	0,107	0,32	0,5	57	<0.1	21,02	96,9	3,1



Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd.
1020 Cordova St. East Vancouver BC V6A 4A3 Canada

www.acmelab.com

Client: Universidade Federal do Parana
Departamento de Geologia
Caixa Postal 19.001
Curitiba Parana 81.531-980 Brasil

Submitted By: Debora Cristina Souza
Receiving Lab: Brazil-Goiânia
Received: May 16, 2011
Report Date: May 31, 2011
Page: 1 of 2

CERTIFICATE OF ANALYSIS

GOI11000678.1

CLIENT JOB INFORMATION

Project: None Given
Shipment ID: 268
P.O. Number: Debora Cristina Souza
Number of Samples: 4

SAMPLE DISPOSAL

STOR-PLP Store After 90 days Invoice for Storage
STOR-RJT Store After 90 days Invoice for Storage

Acme does not accept responsibility for samples left at the laboratory after 90 days without prior written instructions for sample storage or return.

SAMPLE PREPARATION AND ANALYTICAL PROCEDURES

Method Code	Number of Samples	Code Description	Test Wgt (g)	Report Status	Lab
SS80	4	Dry at 60C sieve 100g to -80 mesh			GOI
Dry at 60C	4	Dry at 60C			GOI
Split Reject	4	Reject sample split/packet			GOI
MNBR	4	Handling and packing samples only			GOI
BATCH	4	Submission of ~20 samples			GOI
Ship	4	Shipping charges for collect packages			GOI
1F04	4	1:1:1 Aqua Regia digestion Ultratrace ICP-MS analysis	0.5	Completed	VAN
VAN Split Pulp	4	Analysis sample split/packet			VAN

ADDITIONAL COMMENTS

Invoice To: Universidade Federal do Parana
Departamento de Geologia
Caixa Postal 19.001
Curitiba Parana 81.531-980
Brasil

CC:



This report supersedes all previous preliminary and final reports with this file number dated prior to the date on this certificate. Signature indicates final approval; preliminary reports are unsigned and should be used for reference only.
All results are considered the confidential property of the client. Acme assumes the liabilities for actual cost of analysis only.
*** asterisk indicates that an analytical result could not be provided due to unusually high levels of interference from other elements.



www.acmelab.com

Client: **Universidade Federal do Parana**
Departamento de Geologia
Caixa Postal 19.001
Curitiba Parana 81.531-980 Brasil

Project: None Given
Report Date: May 31, 2011

Page: 2 of 2 Part 1

CERTIFICATE OF ANALYSIS

GOI11000678.1

	Method	Analyte	Unit	MDL	WGHT	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F			
					Wgt	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf
					kg	ppb	%	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm
					0.01	2	0.01	0.1	0.2	20	0.6	0.1	0.02	0.01	0.01	0.1	0.1	0.6	0.02	0.01	0.01	0.1	0.1	0.02
PONTO 1	Sediment	0.09	38	1.78	3.9	4.3	<20	55.5	0.4	0.15	1.98	0.11	41.4	5.4	23.0	1.07	20.68	2.87	6.3	<0.1	0.06			
PONTO 2	Sediment	0.23	87	1.21	2.3	36.8	<20	85.5	0.4	<0.02	1.41	0.07	77.7	34.9	455.9	0.34	60.79	5.37	4.8	<0.1	0.08			
PONTO 3	Sediment	0.19	207	1.17	0.4	58.1	<20	109.5	0.6	0.06	0.17	0.06	117.4	9.3	41.7	0.48	14.81	2.22	4.4	<0.1	0.08			
PONTO 4	Sediment	0.01	174	2.61	2.4	19.2	<20	303.0	1.6	0.09	0.43	0.11	117.2	18.1	43.1	0.80	22.29	4.47	9.1	<0.1	0.06			



1020 Cordova St. East Vancouver BC V6A 4A3 Canada
Phone (604) 253-3158 Fax (604) 253-1718

Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd.

www.acmelab.com

Client: Universidade Federal do Parana
Departamento de Geologia
Caixa Postal 19.001
Curitiba Parana 81.531-980 Brasil

Project: None Given
Report Date: May 31, 2011

Page: 2 of 2 Part 2

CERTIFICATE OF ANALYSIS

GOI11000678.1

	Method	Analyte																			
		1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	
		Hg	In	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Pd	Pt	Rb	Re	S	Sb	Se
		Unit	ppb	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppb	ppb	ppm	ppb	%	ppm
	MDL	6	0.02	0.01	0.6	0.1	0.01	1	0.01	0.001	0.02	0.1	0.001	0.01	10	2	0.1	1	0.02	0.02	0.1
PONTO 1	Sediment	45	0.04	0.06	16.4	9.5	1.15	319	0.41	0.008	0.49	8.0	0.049	15.66	10	<2	6.6	<1	<0.02	0.12	4.7
PONTO 2	Sediment	10	0.03	0.15	38.9	4.0	1.07	628	0.32	0.033	0.15	87.9	0.056	21.48	10	6	13.5	<1	<0.02	0.03	10.4
PONTO 3	Sediment	33	0.03	0.16	56.6	4.4	0.20	757	0.19	0.005	0.25	12.2	0.052	31.48	<10	<2	10.0	<1	<0.02	0.03	4.8
PONTO 4	Sediment	41	0.04	0.70	55.6	9.6	0.72	1256	0.24	0.012	0.29	19.5	0.094	24.13	<10	<2	41.3	<1	<0.02	0.06	8.4



Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd.
1020 Cordova St. East Vancouver BC V6A 4A3 Canada
Phone (604) 253-3158 Fax (604) 253-1718

www.acmelab.com

Client: Universidade Federal do Parana
Departamento de Geologia
Caixa Postal 19.001
Curitiba Parana 81.531-980 Brasil

Project: None Given
Report Date: May 31, 2011

Page: 2 of 2 Part 3

CERTIFICATE OF ANALYSIS

GOI11000678.1

	Method														
		1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F
		Se	Sn	Sr	Ta	Te	Th	Ti	Tl	U	V	W	Y	Zn	Zr
		Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MDL	0.1	0.1	0.6	0.06	0.02	0.1	0.001	0.02	0.1	2	0.1	0.01	0.1	0.1	
PONTO 1	Sediment	0.3	1.3	10.5	<0.05	<0.02	5.5	0.040	0.18	0.5	68	<0.1	4.85	42.7	3.7
PONTO 2	Sediment	0.3	0.7	27.1	<0.05	<0.02	9.0	0.090	0.17	0.5	104	<0.1	16.58	44.0	2.8
PONTO 3	Sediment	0.3	1.1	15.3	<0.05	<0.02	18.9	0.087	0.17	0.6	33	<0.1	12.60	49.6	4.4
PONTO 4	Sediment	0.2	1.3	22.4	<0.05	<0.02	11.2	0.107	0.32	0.5	57	<0.1	21.02	96.9	3.1



1020 Cordova St. East Vancouver BC V6A 4A3 Canada
Phone (604) 253-3158 Fax (604) 253-1718

Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd.

www.acmelab.com

Client: Universidade Federal do Parana
Departamento de Geologia
Caixa Postal 19.001
Curitiba Parana 81.531-980 Brasil

Project: None Given

Report Date: May 31, 2011

Page: 1 of 1 Part 1

QUALITY CONTROL REPORT

GOI11000678.1

	Method Analyte Unit MDL	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	
		Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf	Hg
		ppb	%	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppb
		2	0.01	0.1	0.2	20	0.5	0.1	0.02	0.01	0.01	0.1	0.1	0.5	0.02	0.01	0.01	0.1	0.1	0.02	5
Reference Materials																					
STD DS8	Standard	1735	0.91	24.7	127.2	<20	291.0	5.4	6.41	0.67	2.27	27.0	7.1	118.1	2.40	104.4	2.48	4.4	<0.1	0.07	214
STD OREAS45CA	Standard	305	3.89	3.4	47.7	<20	154.6	0.6	0.14	0.49	0.11	38.2	85.0	734.2	1.11	532.6	16.54	18.4	0.1	0.53	26
STD DS8 Expected		1690	0.93	26	107	2.6	279	5.2	6.67	0.7	2.38	29.8	7.5	115	2.48	110	2.46	4.7	0.13	0.08	192
STD OREAS45CA Expected		275	3.592	3.8	43		164		0.19	0.4265	0.1	35	92	709	1.03	494	15.69	18.4	0.11	0.5	30
BLK	Blank	<2	<0.01	<0.1	<0.2	<20	<0.5	<0.1	<0.02	<0.01	<0.01	<0.1	<0.1	<0.5	<0.02	<0.01	<0.01	<0.1	<0.1	<0.02	<0.01

Client: **Universidade Federal do Parana**
 Departamento de Geologia
 Caixa Postal 19.001
 Curitiba Parana 81.531-980 Brasil

Project: None Given

Report Date: May 31, 2011

Page: 1 of 1 Part 2

QUALITY CONTROL REPORT

GO11000678.1

	Method Analyte Unit MDL	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	
		In	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Pd	Pt	Rb	Re	S	Sb	Se	
		ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppb	ppb	ppm	ppb	%	ppm	ppm	
		0.02	0.01	0.6	0.1	0.01	1	0.01	0.001	0.02	0.1	0.001	0.01	10	2	0.1	1	0.02	0.02	0.1	
Reference Materials																					
STD DS8	Standard	2.27	0.41	13.7	28.4	0.61	640	12.71	0.099	0.76	38.8	0.084	129.8	124	355	38.5	52	0.16	4.08	2.4	5.5
STD OREAS45CA	Standard	0.09	0.07	15.2	8.1	0.13	996	0.82	0.012	0.14	266.2	0.042	20.50	63	65	9.5	<1	<0.02	0.08	42.3	0.5
STD DS8 Expected		2.19	0.41	14.6	26.34	0.6045	615	13.44	0.0883	1.1	38.1	0.08	123	110	339	39	55	0.1679	4.8	2.3	5.23
STD OREAS45CA Expected		0.09	0.0717	15.9	6.2	0.1358	943	1	0.0075	0.22	240	0.0385	20	36	61	8.2		0.021	0.13	39.7	0.5
BLK	Blank	<0.02	<0.01	<0.5	<0.1	<0.01	<1	<0.01	<0.001	<0.02	<0.1	<0.001	<0.01	<10	<2	<0.1	<1	<0.02	<0.02	<0.1	<0.1



1020 Cordova St. East Vancouver BC V6A 4A3 Canada
Phone (604) 253-3158 Fax (604) 253-1716

Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd.

www.acmelab.com

Client: Universidade Federal do Parana
Departamento de Geologia
Caixa Postal 19.001
Curitiba Parana 81.531-980 Brasil
Project: None Given
Report Date: May 31, 2011

Page: 1 of 1 Part 3

QUALITY CONTROL REPORT

GO111000678.1

Method		1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F	1F
Analyte		Sn	Sr	Ta	Te	Th	Tl	Tl	U	V	W	Y	Zn	Zr
Unit		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MDL		0.1	0.6	0.06	0.02	0.1	0.001	0.02	0.1	2	0.1	0.01	0.1	0.1
Reference Materials														
STD DS8	Standard	6.6	63.5	<0.05	5.29	6.5	0.098	6.01	2.7	40	2.6	5.59	316.2	2.1
STD OREAS45CA	Standard	1.8	15.1	<0.05	0.04	6.9	0.121	0.17	1.1	221	<0.1	8.18	65.7	22.9
STD DS8 Expected		6.7	67.7	0.003	5	6.89	0.113	5.4	2.8	41.1	3	6.1	312	2.1
STD OREAS45CA Expected		1.8	15		0.06	7	0.128	0.07	1.2	215		7.84	60	21.6
BLK	Blank	<0.1	<0.5	<0.05	<0.02	<0.1	<0.001	<0.02	<0.1	<2	<0.1	<0.01	<0.1	0.2